Beiträge zur Kenntnis pharmazeutisch wichtiger Arsenverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Erwin Rosenkranz
aus Wiesbaden

Marburg 1936

R. Friedrich's Universitäts-Buchdruckerei (Inhaber Karl Gleiser), Marburg.

Als Dissertation angenommen am 3. Juli 1936
Berichterstatter: Professor Dr. Brand
Tag der mündlichen Prüfung: 6. Juli 1936

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsübersicht.

Seite

A) Ueber den Liquor Kalii arsenicosi D. A. B. VI. 5

I. Molekularleitfähigkeiten von Kaliumarsenit und verwandten Verbindungen 8

II. Ueber die Lichtabsorption von Arseniten und verwandten Verbindungen 17

III. Ueber die Beständigkeit von Arseniten gegen Luftsauerstoff und ihre Verwendung zur Bestimmung von Quecksilberchlorid 21

B) Ueber einige Salze der arsenigen Säure in festem Zustande . . 29

C) Ammoniumchlorid — Arsentrioxyd 34

D) Bestimmung des Arsengehaltes einiger Arsenverbindungen nach dem Verfahren von K. Brand und W. Kling 35

E) Ueber die Lichtabsorption einiger weiterer den Arseniten verwandter Verbindungen sowie einiger organischer Arsenverbindungen 36

Versuche: Einteilung wie oben.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554421_0029

Ueber die chemische Natur der im Liquor Kalii arsenicosi enthaltenen Arsenverbindung bestehen in der pharmazeutischen Literatur immer noch Zweifel, die durch die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen zunächst behoben werden sollten. Im Zusammenhang hiermit wurden noch eine Reihe anderer pharmazeutisch wichtiger Arsenverbindungen untersucht.

A) Ueber den Liquor Kalii arsenicosi D. A. B. VI.

Der Liquor Kalii arsenicosi ist von dem englischen Arzt und Apotheker Thomas Fowler im letzten Drittel des 18. Jahrhunderts in den Arzneischatz eingeführt worden. Diese, wohl die erste dem Gehalt am wirksamen Stoff nach genau definierte Arsenzubereitung wird noch heute, jedenfalls im wesentlichen, in derselben Weise hergestellt und häufig therapeutisch angewandt. Die Vorschrift des Deutschen Arzneibuches 6. Ausgabe führt zu einem Präparat, welches sich durch Haltbarkeit und eine einfach durchzuführende Wertbestimmung auszeichnet und auch praktisch sehr gut bewährt hat, sodaß kein Grund zur Aenderung dieser Vorschrift besteht.

Versuche, den Zusatz von Alkohol zu umgehen, haben zu keinen brauchbaren Ergebnissen geführt.

Wässrige Lösungen von arseniger Säure und Kaliumbikarbonat werden leicht von Pilzen befallen und bilden infolgedessen Abkömmlinge des Arsenwasserstoffs. Diese Erscheinung ist schon lange bekannt und wurde kürzlich auch von P. J. Dyer[1]) in einer Arbeit über die Fowler'sche Lösung des neuen Britischen Arzneibuches bestätigt.

Dem von E. A. Lum[2]) zur Behebung der sich aus der amtlichen britischen Herstellungsvorschrift ergebenden Mißstände vorgeschlagenen Zusatz von Chloroform kann mit Rücksicht auf die immerhin zeitlich begrenzte Haltbarkeit des Chloroforms bei Gegenwart von Alkali nicht zugestimmt werden. In einer mit 0,25 % Chloroform als Konservierungsmittel bereiteten Arsenitlösung, konnte ich bereits nach 7 Wochen mit Silbernitratlösung deutlich Chlorionen nachweisen.

---

1) Pharmac. J. Pharmacist. **129** (4) 75, 559 (1932) nach C. 1933 I 1925.
2) Pharmac. J. Pharmacist. **130** (4) 76, 412 (1933) nach C. 1933 II 88.

Der sich bei der Herstellung von Liquor Kalii arsenicosi nach dem D. A. B. VI. zwischen Arsentrioxyd und Kaliumbikarbonat abspielende Vorgang entspricht folgender Gleichung:

$$\underset{(198)}{As_2O_3} + 2\ \underset{(200)}{KHCO_3} \rightarrow 2\ KAsO_2 + 2\ CO_2 + H_2O$$

Da das D. A. B. VI gleiche Gewichtsmengen Arsentrioxyd und Kaliumbikarbonat anwenden läßt, enthält die so bereitete Fowler'sche Lösung — völlige Umsetzung beider Komponenten vorausgesetzt — entgegen den Angaben mancher Lehrbücher keinen Ueberschuß von Kaliumbikarbonat, sondern es wiegt arsenige Säure in geringem Maße vor.

Die oben angegebene Umsatzgleichung zwischen Arsentrioxyd und Kaliumbikarbonat legt die Annahme, welche auch meist vertreten wird, nahe, daß die Fowler'sche Lösung als Hauptbestandteil Kaliummetarsenit der Formel $O = As - OK$ enthält. Diese Auffassung ist aber nicht unbestritten. Im Kommentar zum D. A. B. VI von O. Anselmino und E. Gilg (1928) heißt es: „. . . . . doch ist noch nicht sicher, in welcher Form das Arsen im Liquor Kalii arsenicosi vorliegt. Im allgemeinen wird das Kaliummetarsenit angenommen: $O = As - OK$; andere Autoren glauben Kaliumorthoarsenit $As - OK$ festgestellt zu haben. Auch das Vorliegen eines sauren Metarsenites $KHAs_2O_4$ wird diskutiert". Die in dem Werke von Herzog und Hanner: „Die chemischen und physikalischen Prüfungsmethoden des Deutschen Arzneibuches 6. Ausgabe" 3. Aufl. (1928) zu dem Artikel Liquor Kalii arsenicosi gegebenen Erklärungen stimmen in den entsprechenden Angaben hiermit wörtlich überein. Die Verfasser schreiben: „Man ist sich durchaus nicht einig darüber, in welcher Form das Arsen im Liquor Kalii arsenicosi vorliegt. Im allgemeinen wird das Kaliumsalz der metarsenigen Säure angenommen: $O = As - OK$. Andere Autoren glauben Kaliumorthoarsenit $As - OK$ festgestellt zu haben. Auch das Vorliegen eines sauren Metarsenits $KH(AsO_2)_2$ wird diskutiert (s. Sjöström, Pharm. Ztg. 1917, S. 120). Das Arzneibuch geht nicht auf diese Frage ein, sondern läßt bei der Gehaltsbestimmung auf As_4O_6 umrechnen".

Der von Herzog und Hanner zitierte F. W. Sjöström[3]) versuchte Aufschluß über die im Liquor Kalii arsenicosi enthaltene Arsenverbindung in folgender Weise zu erhalten: Er bestimmte die zur Lösung einer gegebenen Menge Arsentrioxyd gerade aus-

3) Pharm. Ztg. 1917, S. 120.

reichende Menge Kaliumkarbonat und fand, daß zur Lösung von Arsentrioxyd schon weniger Kaliumkarbonat ausreicht, als die folgenden Gleichungen fordern würden:

$$As_2O_3 + K_2CO_3 \rightarrow 2\ KAsO_2 + CO_2 \quad \text{und}$$
$$2\ As_2O_3 + K_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2\ KH(AsO_2)_2 + CO_2$$

Auf Grund dieser Beobachtung kommt nun Sjöström zu dem Schlusse, daß unter den von ihm gewählten Versuchsbedingungen aus Arsentrioxyd und Kaliumkarbonat Kaliummetarsenite entstehen, die noch weniger „gesättigt" sind, also wohl noch mehr Säure enthalten sollen, als die Verbindung $KH(AsO_2)_2$. Bei weiterer Einwirkung von Kaliumkarbonat sollen nach Ansicht von Sjöström diese übersauren Arsenite schließlich in das saure Kaliummetarsenit der Formel $KH(AsO_2)_2$ verwandelt werden. Die Versuche von Sjöström gestatten keine sichere Entscheidung über die chemische Natur der in wässrigen Arsenitlösungen, insbesondere im Liquor Kalii arsenicosi enthaltenen Arsenverbindungen; abgesehen davon, daß die Sjöström'schen Arsenitlösungen in anderer Weise hergestellt wurden, als die Fowler'sche Lösung des D. A. B. VI, übersieht Sjöström offenbar, daß Arsentrioxyd bereits von reinem Wasser in erheblichem Umfange aufgenommen wird: 100 g Wasser von 98,5° lösen 7,55 g As_2O_3 [4]). Deshalb ist es nicht verwunderlich, wenn es gelingt Arsenitlösungen zu bereiten, in denen auf 1 Atom Kalium nicht 1 sondern 2 und auch mehr Atome Arsen kommen. Die von Sjöström für die sauren Arsenite angenommenen Formeln lassen sich nicht halten, denn die Existenz von zwei- und mehrbasischen arsenigen Säuren der Formel $H_2(AsO_2)_2$, $H_3(AsO_2)_3$ usw., von denen sich die sauren Arsenite ableiten würden, ist nach den später zu besprechenden Befunden anderer Forscher höchst unwahrscheinlich. Vielleicht handelt es sich bei solchen auf 1 Atom Kalium 2 und mehr Atome Arsen enthaltenden Verbindungen um Molekülverbindungen von neutralen Arseniten mit arseniger Säure, die den sauren und übersauren Salzen der Fettsäuren an die Seite zu stellen sind, wie folgende Formeln erkennen lassen:

CH_3COOK	$CH_3COOK \cdot CH_3COOH$	$CH_3COOK \cdot 2\ CH_3COOH$
$C_{17}H_{35}COOK$	$C_{17}H_{35}COOK \cdot C_{17}H_{35}COOH$	
$KAsO_2$	$KAsO_2 \cdot HAsO_2$	$KAsO_2 \cdot 2\ HAsO_2$

Wahrscheinlich würden diese Molekülverbindungen in wässriger Lösung weitgehend in ihre Bestandteile zerfallen sein, also neben Arsenit freie arsenige Säure bilden. Letztere würde bei Zugabe von Kaliumkarbonat und Kaliumbikarbonat selbstverständlich neutralisiert werden:

$$KAsO_2 \cdot HAsO_2 \rightarrow KAsO_2 + HAsO_2 + KHCO_3 \rightarrow 2\ KAsO_2 + CO_2 + H_2O.$$

4) Chemiker-Kalender 1929 S. 334.

Dies dürfte z. B. bei der Bereitung des Liquor Kalii arsenicosi nach dem D. A. B. VI der Fall sein. William H. Millar[5]) suchte die Zusammensetzung der in der Fowler'schen Lösung enthaltenen Arsenverbindung dadurch festzustellen, daß er das beim Kochen von 2 g Arsentrioxyd und 2 g Kaliumkarbonat mit 200 g Wasser entwickelte Kohlendioxyd bestimmte. Aus der gefundenen Kohlendioxydmenge berechnete er, daß sich nur 0,16 g Kaliumkarbonat mit dem Arsentrioxyd zu Kaliummetarsenit umgesetzt hatten. Er macht deshalb den Vorschlag, die vom Britischen Arzneibuch zur Bereitung von Liquor Fowleri vorgeschriebene Pottaschemenge auf 0,08 g für je 1 g Arsentrioxyd zu vermindern. Auch die Arbeit von W. H. Millar ist nicht geeignet, die Frage nach der Konstitution der in der Fowler'schen Lösung enthaltenen Arsenverbindung zu beantworten. Denn allein aus der Bestimmung des Kohlendioxyds läßt sich nicht entscheiden, wie sich das Gleichgewicht:

$$As_2O_3 + H_2O + 2\,K_2CO_3 \rightleftarrows 2\,KAsO_2 + 2\,KHCO_3 \rightleftarrows K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

einstellt. Im Besonderen lassen sich die bei den Versuchen von Millar gewonnenen Ergebnisse ebensowenig auf den nach dem D. A. B. VI dargestellten Liquor Kalii arsenicosi übertragen, wie die von Sjöström erhaltenen.

Durchaus unbegründet scheint jedoch die immer wieder in der pharmazeutischen Literatur diskutierte Annahme, daß die Fowler'sche Lösung Kaliumorthoarsenit enthält. Wie die oben angegebene Gleichung zeigt, genügt die vom D. A. B. VI angewandte Menge $KHCO_3$ gar nicht zur vollständigen Ueberführung des As_2O_3 in Kaliumorthoarsenit. Es ist aber kaum denkbar, daß ein Drittel der angewandten Arsentrioxydmenge tertiäres Orthoarsenit bilden sollte, während zwei Drittel des Arsentrioxydes also entweder als freie orthoarsenige Säure H_3AsO_3 oder metarsenige Säure $HAsO_2$ oder gar als As_2O_3 selbst gelöst sein sollten.

Ich versuchte die Natur der im Liquor Kalii arsenicosi enthaltenen Arsenverbindungen zunächst mit Hilfe von Molekularleitfähigkeitsmessungen zu ermitteln.

I. Molekularleitfähigkeiten von Kaliumarsenit und verwandten Verbindungen.

Die Größenordnung der Molekularleitfähigkeit eines Salzes hängt ab von der Anzahl der Ionen, die das Salz zu bilden vermag, und von der Ueberführungszahl dieser Ionen. Die Molekularleitfähigkeiten von Salzen, die die gleiche Anzahl von Ionen mit etwa derselben Ueberführungszahl liefern, weisen mithin bei gleicher

5) Pharmac. J. 120, 214—15 (1928) nach: C. 1928 I. 2270.

Temperatur und gleicher Konzentration ihrer Lösungen gleiche Größenordnung auf. Unter bestimmten Voraussetzungen kann mithin die Molekularleitfähigkeit Aufschluß über die Zahl der Ionen geben, die das Salz zu bilden vermag, und damit auch Aufschluß über die chemische Natur des Salzes.

Von einfachen wohldefinierten Salzen der monomolekularen arsenigen Säure kommen nach der vorliegenden Literatur als Bestandteil des Liquor Kalii arsenicosi nur folgende in Betracht:

1. Kaliummetarsenit, KOAsO; es kann nur 2 Ionen bilden:

$$KAsO_2 \rightleftarrows K^{\cdot} + AsO_2'.$$

Die Größenordnung der Molekularleitfähigkeit für zweiionige Salze geht aus folgenden Beispielen[6]) hervor:

NaCl:	$\Lambda_8 = 105{,}3$;	$\Lambda_{16} = 109{,}9$;	$\Lambda_{128} = 113$;	$\Lambda_{1024} = 118$
$KClO_3$:			$\Lambda_{128} = 122$;	$\Lambda_{1024} = 127$
$AgNO_3$:			$\Lambda_{128} = 126$;	$\Lambda_{1024} = 131$.

2. Monokaliumorthoarsenit KH_2AsO_3; es könnte zwei, drei oder aber auch 4 Ionen bilden:

$$KH_2AsO_3 \rightleftarrows K^{\cdot} + H_2AsO_3' \rightleftarrows K^{\cdot} + H^{\cdot} + HAsO_3'' \rightleftarrows K^{\cdot} + 2\,H^{\cdot} + AsO_3'''.$$

Die Molekularleitfähigkeit für dreiionige Salze liegt in der Nähe von 200 für geringe und mittlere Verdünnungen und steigt dann ebenfalls an z. B. [6])

$BaCl_2$:	$\Lambda_8 = 190{,}8$;	$\Lambda_{16} = 204$;	$\Lambda_{128} = 224$	$\Lambda_{1024} = 260$
$MgBr_2$:	$\Lambda_8 = 181{,}9$;	$\Lambda_{16} = 207$;	$\Lambda_{128} = 215$	$\Lambda_{1024} = 235$
K_2SO_4:	$\Lambda_8 = 195{,}7$;	$\Lambda_{16} = 212$;	$\Lambda_{128} = 246$	$\Lambda_{1024} = 273$.

Die Molekularleitfähigkeit vierioniger Salze liegt schon bei niederer Verdünnung weit über 200, steigt bei mittlerer Verdünnuug fast auf 300 und bei großer Verdünnung sogar über 400, z. B [6])

$AlCl_3$:	$\Lambda_8 = 235$;	$\Lambda_{32} = 283$;	$\Lambda_{128} = 342$;	$\Lambda_{1024} = 413$
$CeCl_3$:		$\Lambda_{32} = 323$;	$\Lambda_{128} = 366$;	$\Lambda_{1024} = 408$
$K_3Fe(CN)_6$:			$\Lambda_{128} = 372$;	$\Lambda_{1024} = 435$.

3. Dikaliumorthoarsenit $= K_2HAsO_3$; es könnte drei oder vier Ionen bilden:

$$K_2HAsO_3 \rightleftarrows 2\,K^{\cdot} + HAsO_3'' \rightleftarrows 2\,K^{\cdot} + H^{\cdot} + AsO_3'''.$$

4. Trikaliumorthoarsenit $= K_3AsO_3$; es könnte vier Ionen bilden

$$K_3AsO_3 \rightleftarrows 3\,K^{\cdot} + AsO_3'''.$$

Die Molekularleitfähigkeit wird also einen Schluß zwischen dem Kaliummetarsenit einerseits und dem Dikalium- und Trikalium-

---

6) Entnommen aus: R. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen. F. Enke, Stuttgart (1919) S. 5 und Landolt-Börnstein: Physik.-chem. Tabellen 5. Auflage II. Band (1923).

orthoarsenit andererseits sicher gestatten. Nicht so klar und eindeutig ist der Unterschied zwischen dem Kaliummetarsenit und dem Monokaliumorthoarsenit. Zerfällt letzteres im Sinne der Gleichung

$$KH_2AsO_3 \rightleftharpoons K^{\cdot} + H_2AsO_3'$$

nur in zwei Ionen, so würde die Größenordnung der Molekularleitfähigkeit nicht wesentlich von der des Kaliummetarsenits verschieden sein. Das Ion H_2AsO_3' wäre aber nichts anderes als das Hydrat des Ions AsO_2'. Ob Ionen der Formel H_2AsO_3' im Liquor Kalii arsenicosi vorliegen, kann also aus der Molekularleitfähigkeit nicht geschlossen werden. Ihr Vorhandensein in nennenswertem Umfange ist auf Grund später zu besprechender Versuche nicht sehr wahrscheinlich und würde auch die Auffassung über die Natur der im Liquor Kalii arsenicosi enthaltenen Arsenverbindung nicht grundsätzlich zu ändern vermögen.

Für den Liquor Kalii arsenicosi des D. A. B. VI war ein eindeutiger Wert für die Molekularleitfähigkeit selbstverständlich nicht zu erwarten, da der Liquor ja 12 % Spiritus und 3 % Lavendelspiritus enthält, welche die Leitfähigkeit der Lösungen herabsetzen. Lediglich der Vollständigkeit halber und zu Vergleichszwecken wurde er untersucht. Seine Molekularleitfähigkeit — der Liquor ist in Bezug auf Arsenit 0,1 molekular — wurde zu $\Lambda_{10} = 54{,}5$ ermittelt. Dagegen zeigte eine rein wässrige, aus Kaliumbikarbonat und Arsentrioxyd nach dem D. A. B. VI, jedoch ohne Spiritus und Lavendelspiritus hergestellte 0,1 molekulare Kaliumarsenitlösung die Molekularleitfähigkeit $\Lambda_{10} = 85{,}3$, also einen wesentlich höheren Wert.

Die zum Vergleich ermittelte Molekularleitfähigkeit von dem dem Kaliumarsenit analog gebauten Kaliumnitrit betrug bei Gegenwart von 12 % Spiritus und 3 % Lavendelspiritus $\Lambda_{10} = 75{,}1$ und in rein wässriger 0,1 molekularer Lösung $\Lambda_{10} = 114{,}4$. Sowohl die Molekularleitfähigkeit des Kaliumarsenites als die des Kaliumnitrites wird mithin in 0,1 molekularer Lösung durch den offizinellen Zusatz von Spiritus und Lavendelspiritus um etwa 35 % erniedrigt.

Die Molekularleitfähigkeit einer 0,1 molekularen aus äquivalenten Mengen Arsentrioxyd und karbonatfreiem Kaliumhydroxyd bereiteten Kaliumarsenitlösung betrug $\Lambda_{10} = 83{,}4$, wich also von der aus Arsentrioxyd und Kaliumbikarbonat hergestellten Arsenitlösung nur wenig ab. Hieraus folgt, daß sich Arsentrioxyd und Kaliumbikarbonat bei der Herstellung der Fowler'schen Lösung nach dem D. A. B. VI vollkommen im Sinne der obigen Gleichung S. 6 umsetzen.

Um sicheren Aufschluß über die Zahl der Ionen zu erhalten, in welche die in wässrigen Arsenitlösungen enthaltene Arsenverbindung zerfällt, wurden diese Arsenitlösungen noch bei größeren Verdünnungen gemessen.

Um den Anschluß an die Arsenitlösung des D. A. B. VI zu behalten, wurden entgegen dem sonstigen Gebrauche als Grundlage 0,1 molekulare Lösungen gewählt. Die folgende Tabelle I gibt über die mit Kaliummetarsenit und anderen Verbindungen erhaltenen Messergebnisse Auskunft.

I. Molekulare Leitfähigkeiten.

V =	10	20	40	80	160	320	640	1280
Liq. Kal. ars. D.A.B.VI	54,5							
Kal. Metars. (aus $As_2O_3 + KHCO_3$)	85,31							
Kaliummetars. (aus $As_2O_3 + KOH$)	83,37							
Liq. Kal. nitros.	75,1							
Kaliumnitrit	114,39							
KOAsO, 0,1 m	81,0	86,5	92,0	97,0	102,0	106,5	111,2	116,0
KONO, 0,1 m	114,4	122,0	128,0	131,7	134,2	138,2	142,1	146,2
$(CH_3)_2As \begin{matrix} =O \\ -ONa \end{matrix}$	56,4	60,2	63,2	65,0	70,0	76,0		
NH_4OAsO	44,2	45,6	45,9	46,8				
Atoxyl	55,52	59,73	62,5	65,56	67,8			

Die Molekularleitfähigkeit der Arsenitlösungen steigt zwar mit der Verdünnung stark an, aber in keinem Falle kommt sie auch nur annähernd auf die Größenordnung der Leitfähigkeit drei- oder gar vierioniger Salze bei derselben Verdünnung, und dasselbe gilt für die Lösungen des dem Kaliummetarsenite analog gebauten Kaliumnitrits. Daraus geht hervor, daß sowohl die Lösungen des letzteren wie des Kaliumarsenits, also auch der Liquor Kalii arsenicosi, als wesentlichen Bestandteil zweiionige Salze enthalten.

Ueber die Natur der in der Kaliumnitritlösung enthaltenen chemischen Verbindung und über die Ionen, die diese bildet, besteht kein Zweifel; sie ist Kaliumnitrit der Formel KNO_2, welches im Sinne der Gleichung

$$KNO_2 \rightleftarrows K^{\cdot} + NO_2'$$

ionisiert.

Als Bestandteile der Kaliumarsenitlösung kommen nur Kaliummetarsenit und, was allerdings wenig wahrscheinlich ist, Monokaliumorthoarsenit KH_2AsO_3 in Frage, welche folgendermaßen ionisiert wären:

$$KAsO_2 \rightleftharpoons K^{\cdot} + AsO_2'$$

$$KH_2AsO_3 \rightleftharpoons K^{\cdot} + H_2AsO_3'$$

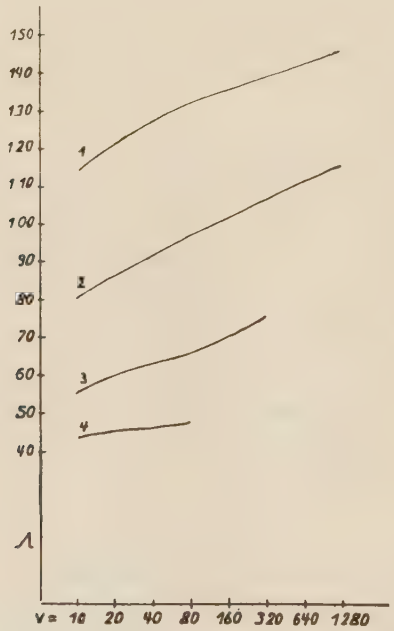
Dikalium- und Trikaliumorthoarsenite können in nennenswerter Menge im Liquor Kalii arsenicosi nicht enthalten sein, denn sonst müssten die Arsenitlösungen mehr als das zwei- bis dreifache der gefundenen Molekularleitfähigkeit zeigen.

Schon vor langer Zeit hat P. Walden[7]) die Molekularleitfähigkeit von Natriumarsenit bestimmt. Er hielt aber die Zunahme, welche die Molekularleitfähigkeit des Natriumarsenits mit der Verdünnung erfährt, für besonders groß und suchte daher für diese ihm auffallende Erscheinung eine Erklärung. Er nahm an, daß die von ihm gemessene Natriummetarsenitlösung das Dinatriumsalz einer zweibasischen, dimolekularen metarsenigen Säure $H_2(AsO_2)_2$ enthielte, das nach der Gleichung

$$Na_2(AsO_2)_2 \rightleftharpoons Na^{\cdot} + (NaAs_2O_4)' \rightleftharpoons 2\,Na^{\cdot} + As_2O_4''$$

in zwei aufeinander folgenden Stufen ionisieren sollte. Die erste Stufe sollte zu zwei, die zweite aber zu drei Ionen führen, und

Tafel II.



7) Z. f. phys. Ch. 2, 50; (1888).

zwar sollte sich letztere mit zunehmender Verdünnung immer mehr bemerkbar machen. Infolgedessen sollte also auch die Molekularleitfähigkeit mit der Verdünnung anormal stark ansteigen. Zunächst sei dazu bemerkt, daß der Anstieg der Molekularleitfähigkeit mit der Verdünnung bei Kaliumarsenitlösungen kaum stärker ist, als bei Kaliumnitritlösungen[8]), wie aus den Kurven 2 und 1 auf Tafel II hervorgeht, denn die Kurven von Kaliumarsenit und Kaliumnitrit zeigen nahezu parallelen Verlauf.

Diese Auffassung von Walden wurde übrigens bald verlassen, da ihr eine Reihe von Tatsachen entgegenstanden.

Bereits F. M. Raoult[9]) hatte das Molekulargewicht des Arsentrioxydes in Wasser kryoskopisch zu 117 bis 132 gefunden und H. Biltz[10]) bestimmte es auf ebullioskopischem Wege zu 133. Letzterer zog aus seinen Messungen den Schluß, daß Arsentrioxyd von Wasser zu orthoarseniger Säure, H_3AsO_3 M. G. = 126 gelöst würde. Jan v. Zawidzki[11]) ermittelte das Molekulargewicht des Arsentrioxydes in siedendem Wasser zu 100,6 bis 100,8; er fand also einen auf metarsenige Säure $HAsO_2$, M. G. = 107,9 stimmenden Wert. Zu etwa dem gleichen Ergebnis wie v. Zawidzki kamen in neuerer Zeit Ernest Anderson und Le Roy G. Story[12]), welche mit Hilfe der Siedepunktsmethode für Arsentrioxyd in Wasser das Molekulargewicht 92,5 und mit der Gefrierpunktsmethode das Molekulargewicht 99,17 fanden. Sie zogen aus ihren Versuchen den Schluß, daß in wässriger Lösung bei 0^0 fast das gesamte Arsentrioxyd in arsenige Säure, vielleicht in $HAsO_2$ übergegangen ist. Aus diesen Molekulargewichtsbestimmungen geht hervor, daß dem Arsentrioxyd in wässriger Lösung die Neigung zur Bildung von mehrbasischen, polymolekularen arsenigen Säuren, von denen sich die von Walden und auch von Sjöström angenommenen Salze ableiten würden, fehlt. Aus diesem Grunde kann auch die Annahme nicht aufrecht erhalten werden, daß Natrium- oder Kaliumarsenitlösungen Salze von solchen mehrbasischen polymolekularen arsenigen Säuren enthalten.

Da also das Arsentrioxyd in wässriger Lösung geringe Neigung zur Bildung von orthoarseniger Säure (M. G. = 126) zeigt, so ist es auch wenig wahrscheinlich, dass das im Liquor Kalii arsenicosi enthaltene Monokaliumsalz der arsenigen Säure ein Abkömmling der orthoarsenigen Säure, H_3AsO_3, ist und die Zu-

---

8) Die gefundenen Molekularleitfähigkeitswerte weichen von den in den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein, 5. Auflage, Band II S. 1088 angegebenen Werten ab.

9) Ann. de chim. et phys. (2), **2**, 84, 101 (1884).

10) Z. f. phys. ch. **19**, 422 (1896).

11) B. **36**; 1427 ff. (1903).

12) J. amer. chem. soc. **45**, 1102—1105 (1923) nach: C. 1923 III. 987.

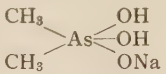
sammensetzung KH_2AsO_3 besitzt. Vielmehr darf man aus den von J. v. Zawidzki sowie von E. Anderson und Le Roy G. Story in wässriger Lösung ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen des Arsentrioxydes schließen, daß die Bildung von $KAsO_2$ bevorzugt ist.

Jan v. Zawidzki[11]) erkannte auch den wahren Grund für die starke Zunahme der Molekularleitfähigkeit der wässrigen Natriumarsenitlösung mit der Verdünnung; sie ist eine Folge der mit der Verdünnung wachsenden Hydrolyse des Natriummetarsenites*).

$$NaAsO_2 + H_2O \rightleftarrows NaOH + HAsO_2$$

Diese Hydrolyse führt neben der nur wenig leitenden arsenigen Säure zu dem sehr gut leitenden Natriumhydroxyd, das mit zunehmender Verdünnung immer mehr seinen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit geltend macht und so einen höheren Wert für die Molekularleitfähigkeit des Natriumarsenits vortäuscht. Das gleiche gilt selbstverständlich für das Kaliummetarsenit und Kaliumnitrit, denn auch letzteres ist in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten, wie das Verhalten seiner Lösung gegen Lackmus zeigt (D. A. B. VI). Auch Natriumkakodylat zeigt eine durch Hydrolyse bedingte ziemlich starke Zunahme der Molekularleitfähigkeit mit wachsender Verdünnung, wie aus Tabelle I und Kurve 3 auf Tafel II folgt. $KNO_2 + H_2O \rightleftarrows KOH + HNO_2$; $(CH_3)_2AsO_2Na + H_2O \rightleftarrows NaOH + (CH_3)_2AsO_2H$. Beim Natriumkakodylat kann aber ein Zweifel über die chemische Natur und über die Art der gebildeten Ionen nicht bestehen. Sie entsprechen folgender Formel:

Für die Annahme einer Formel:



fehlen bisher alle Unterlagen[13]).

Gerade umgekehrt wie bei den Alkalimetarseniten liegen die Verhältnisse bei dem Ammoniummetarsenit: NH_4AsO_2, welches in wässriger Lösung weitgehend in nur ganz wenig leitende Verbindungen gespalten wird, in metarsenige Säure und in Ammoniumhydroxyd bezw. Ammoniak:

---

*) Das genaue Studium der Hydrolyse von Arsenit und die Bestimmung der Ueberführungszahl seiner Ionen ist einer späteren Untersuchung vorbehalten.

13) Zawidzki: B. **36** 3325 (1903) und **37**, 153, 2289 (1904). Faurholt: Journ. chem. phys. **21**, 412 (1924) und C. 1925 I, 1 1573. Morton: Journ. chem. soc. **1928**, 1401 nach C. 1929 I, 1 1196. Johnston: B. **37**, 3625 (1904) Z. ph. Ch. **57**, 557 (1906).

$$NH_4AsO_2 + H_2O \rightleftharpoons HAsO_2 + NH_4OH \rightleftharpoons NH_3 + H_2O.$$

Die Molekularleitfähigkeit ist schon an sich viel geringer als die der Alkalimetarsenite, und sie nimmt mit der Verdünnung auch nur wenig zu (s. Tafel II Kurve 4).

Aus den Leitfähigkeitsmessungen geht also hervor, daß die wässrigen Kalium- und Natriumarsenitlösungen, also auch die Fowler'sche Lösung, als wesentlichen Bestandteil nur ein zweiioniges Salz, keinesfalls aber in größerer Menge mehrionige Salze enthält. Und als zweiioniges Salz kommen in erster Linie Kalium- und Natriummetarsenit in Betracht: $KAsO_2$ und $NaAsO_2$.

Dieser Befund wird noch erhärtet durch die konduktometrische Titration einer wässrigen Arsentrioxydlösung mit Alkalilauge. Schon zu Beginn dieses Jahrhunderts haben Miolati und Mascetti[14]) festgestellt, daß bei stufenweisem Zusatz von arseniger Säure zu Natronlauge die Leitfähigkeit der letzteren so lange stetig abnimmt, bis auf 1 Aequivalent arseniger Säure (1 Atom As!) gerade 1 Aequivalent Natriumhydroxyd kommt, bis also die Gleichung:

$$NaOH + HAsO_2 \rightarrow NaAsO_2 + H_2O$$

verwirklicht worden ist. Weiterer Zusatz von arseniger Säure hat nur noch eine unwesentliche, durch Zurückdrängung der Hydrolyse des Natriummetarsenits verursachte Abnahme der Leitfähigkeit zur Folge.

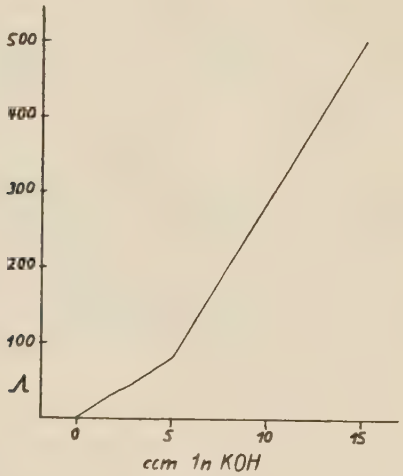
Nachdem meine Leitfähigkeitsmessungen im wesentlichen abgeschlossen waren, erhielt ich durch das Chemische Zentralblatt Kenntnis von einer Arbeit von C. Morton[15]). Morton fand bei der konduktometrischen und potentiometrischen Titration von Arsentrioxydlösung mit Kalilauge einen gleichmäßigen Anstieg der Leitfähigkeitskurve nur so lange, bis auf ein Mol Arsentrioxyd 2 Mol Kaliumhydroxyd, also auf 1 Aequivalent metarsenige Säure 1 Aequivalent Kaliumhydroxyd zugegeben worden war. Weiterer Zusatz von Kalilauge hatte einen steilen Anstieg der Kurve zur Folge, der sich als Knick in der Kurve bemerkbar machte. Die Ursache hierfür ist in einer starken Zunahme der Leitfähigkeit zu suchen, welche von der nicht zur Salzbildung verwandten Kalilauge bewirkt wird. Einen ganz ähnlichen Verlauf zeigte auch die potentiometrische Kurve. Auch Morton kommt zu dem Schlusse, daß die Fowler'sche Lösung Kaliummetarsenit enthält.

Ich bestimmte die Zunahme der Leitfähigkeit, die eine 0,1-normale Lösung von metarseniger Säure bei stufenweisem Zusatz von 1-normaler Kalilauge erfährt. 1-normale Kalilauge wurde statt

14) Gaz. Chem. ital. 31, I, 124 (1901).
15) Quart. J. Pharmac. Pharmakol. 6, 1—4, (1933) nach: C. 1933 II. 3882.

0,1-normaler Kalilauge gewählt, um den Einfluß der Verdünnung auf das Versuchsergebnis möglichst einzuschränken. Angewandt wurden 50 ccm 0,1-normale Lösung von metarseniger Säure.

Tafel III.



Tafel III gibt die gewonnenen Versuchsergebnisse wieder. Die Molekularleitfähigkeiten wurden unter Berücksichtigung der durch den jeweiligen Kalilauge-Zusatz hervorgerufenen Verdünnung berechnet. Man sieht, daß die Kurve zunächst ganz stetig ansteigt, aber nur bis zu dem Augenblick, in dem auf ein Aequivalent metarseniger Säure 1 Aequivalent Kalilauge zugegeben worden ist, bis also die gesamte Menge metarseniger Säure gemäß folgender Gleichung

$$HAsO_2 + KOH \rightarrow KAsO_2 + H_2O$$

in Kaliummetarsenit verwandelt worden ist. Hier beträgt $\Lambda_{11} = 84{,}5$.

Bei weiterem Zusatz von Kalilauge nimmt die Kurve einen viel steileren Verlauf als bisher, und nach Zugabe von 2 Aequivalent Kalilauge beträgt Λ_{12} bereits 288,6 und nach Zusatz von 3 Aequivalent Kalilauge sogar $\Lambda_{13} = 501{,}6$. Auch in dieser Kurve wird also der Punkt, in dem auf 1 Aequivalent metarseniger Säure 1 Aequivalent Kaliumhydroxyd kommt, durch einen Knick in der Kurve kenntlich gemacht. Die oberhalb dieses Knicks gemessenen großen Leitfähigkeiten können keinesfalls durch Bildung von Dikalium- oder Trikaliummetarsenit verursacht werden, also keinesfalls durch die in folgenden Gleichungen wiedergegebenen Reaktionen:

$$KAsO_2 + KOH \rightarrow K_2HAsO_3 \rightleftarrows 2K^{\cdot} + HAsO_2'' \rightleftarrows 2K^{\cdot} + H^{\cdot} + AsO_3'''$$

$$K_2HAsO_3 + KOH \rightarrow H_2O + K_3AsO_3 \rightleftarrows 3K^{\cdot} + AsO_3'''.$$

Die erste der beiden Reaktionen würde zu einem drei-, bestenfalls zu einem vierionigen Salze, die zweite zu einem vierionigen Salze führen. Die Molekularleitfähigkeit für ein dreiioniges Salz dürfte aber bei der in der Titrationsflüssigkeit herrschenden Konzentration höchstens bei 200—220, für ein vierioniges Salz höchstens bei 250—280 liegen. Die Leitfähigkeit wurde aber nach Zugabe von 2 Aequivalent Kalilauge zu 288,6 und nach Zugabe von 3 Aequivalent Kalilauge sogar zu 501,6 gefunden. Diese hohen Werte für die Leitfähigkeiten können also nur durch freie, also nicht zur Salzbildung verbrauchte Kalilauge verursacht werden, denn Kaliumhydroxyd leitet den elektrischen Strom viel besser als Salze.

Arsenige Säure hat mithin nur eine sehr geringe Neigung in wässriger Lösung mit Alkalien orthosaure Salze zu bilden, und in den eben wiedergegebenen Gleichungen ist das Gleichgewicht sehr stark nach der Seite des Kaliummetarsenits zu verschoben. Noch mehr ist dies natürlich der Fall im Liquor Kalii arsenicosi, in dem ja die Menge des Kaliums nur zur Bildung von Kaliummetarsenit ausreicht. An dieser Auffassung ändert nichts, daß es Stavenhagen[16]) gelang, das Trikaliumorthoarsenit K_3AsO_3 in fester Form darzustellen, denn er mußte dazu alkoholische Kalilauge verwenden, jedenfalls Wasser ausschließen. Beim Zusammentreffen mit Wasser wird das von Stavenhagen hergestellte Trikaliumorthoarsenit hydrolytisch gespalten.

II. Ueber die Lichtabsorption von Arseniten und verwandten Verbindungen.

Mit der Lichtabsorption der arsenigen Säure und deren Salze hat sich wohl Robert Wright[17]) als erster beschäftigt. Er fand, daß Schwefelwasserstoff und arsenige Säure bei der Neutralisation eine starke Zunahme der Absorption zeigen und er schloß hieraus, daß die Lichtabsorption eines Alkalisalzes von der seiner Säure auch dann abweichen kann, wenn mit der Salzbildung eine molekulare Umlagerung kaum möglich ist. Als Ursache für die stärkere Absorption der Salze schwacher Säuren sieht Wright die starke Ionisation der Salze an, in deren Lösung infolgedessen die Säureanionen-Konzentration höher ist als in den Lösungen freier schwacher Säuren. Beim Schwefelwasserstoff und bei der arsenigen Säure fand Wright, daß nur der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Natrium eine Aenderung der Lichtabsorption hervorbringt, nicht aber weiterer Zusatz von Natriumhydroxyd. Der Grund hierfür ist der, daß neutrale Salze des Schwefelwasserstoffs und Orthosalze der arsenigen Säure in wäss-

16) J. pr. (2) **51**, 1 ff. (1895).

17) Journ. Chem. Soc. London **103**, 528—32 (1913) und **105**, 669—79 (1914) nach C. 1913 II 14 und 1914 I 1740.

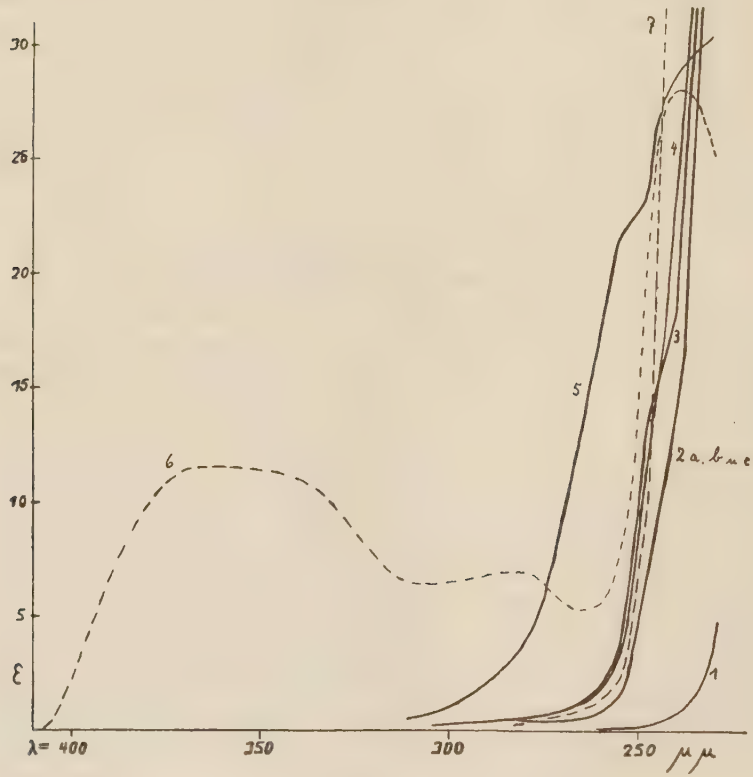
riger Lösung nicht beständig sind, sondern hydrolytisch fast vollkommen im Sinne der folgenden Gleichungen zerfallen:

$$H_2S + NaOH \rightleftharpoons H_2O + NaSH + NaOH \rightleftharpoons 2H_2O + Na_2S$$

$$HAsO_2 + NaOH \rightleftharpoons H_2O + NaAsO_2 + 2NaOH \rightleftharpoons 2H_2O + Na_3AsO_3.$$

Zu ganz ähnlichen experimentellen Ergebnissen wie Wright kamen J. C. Ghosh und S. C. Bisvas[18]) bei der optischen Untersuchung von arseniger Säure, Kaliumarsenit sowie von anderen Säuren und deren Salzen. Aber sie deuten die gewonnenen Ergebnisse in anderer Weise als Wright. In Anlehnung an die Theorie von Hantzsch[19]), nach der jede Veränderung des Absorptionsspektrums (der Körperfarbe) einer Säure bei Bildung von Salzen mit farblosen Metallatomen auf intramolekulare Umlagerung des Säureanions zurückzuführen ist, schließen sie, daß die von ihnen

Tafel IV.



18) Z. f. Elektrochem. 30. 97—103 (1924).
19) B. 39, 3080 ff. (1906).

beobachtete Verschiedenheit der Absorptionsspektren von arseniger Säure und von Kaliumarsenit auf eine Konstitutionsänderung des Arsenigsäure-Anions bei der Salzbildung zurückzuführen ist. Die Salzbildung schwacher Säuren soll durch folgende allgemeine Formeln ausgedrückt werden:

$$\text{I. } X\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix} \qquad \text{II. } X\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}H \qquad \text{III. } X\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}Me$$

Formel I soll den undissozierten Säuren und deren Estern entsprechen, Formel II den wahren, also dissozierten Säuren und Formel III den Salzen dieser Säuren. Mithin lassen Ghosh und Bisvas die Frage, ob die Lösungen von Arseniten Salze der ortho- oder metarsenigen Säure enthalten, überhaupt unerörtert[18]).

Es wurde nicht nur die Lichtabsorption von arseniger Säure, Natriumarsenit und Kaliumarsenit, letzteres mit und ohne Ueberschuß an Kaliumhydroxyd, sondern auch die Lichtabsorption von dem Triäthylester der arsenigen Säure bestimmt. Säure und Salze wurden in wässriger, der Ester wegen seiner Unbeständigkeit gegen Wasser in absolut alkoholischer Lösung gemessen. Die in der obigen Tafel vereinigten Kurven geben die Resultate wieder. Es entsprechen:

Kurve 1: $HAsO_2$ i. Wasser
„ 2a: $NaAsO_2$ aus 0,1 Mol. $HAsO_2$ + 0,1 Mol NaOH i. Wasser
„ b: $KAsO_2$ aus 0,1 Mol. $HAsO_2$ + 0.1 Mol $KHCO_3$ i. Wasser
„ c: $KAsO_2$ aus 0,1 Mol. $HAsO_2$ + 0,1 Mol KOH i. Wasser
„ 3: 0,1 Mol $KAsO_2$ + 0,1 Mol. KOH i. Wasser
„ 4: 0,1Mol $KAsO_2$ + 0,2 Mol. KOH i. Wasser
„ 5: $As(OC_2H_5)_3$ i. absol. Alkohol.

Die Kurve 1 (Tafel IV), welche die Lichtabsorption der arsenigen Säure wiedergibt, beginnt bei $\lambda = 254$, steigt sehr langsam bis $\lambda = 239$ und von da an schneller an. Die Hauptabsorption der arsenigen Säure liegt aber im Gebiete kürzerer Wellen, das mit der zur Verfügung stehenden Apparatur nicht erreicht werden konnte. Im großen Ganzen stimmen die erhaltenen Ergebnisse mit denen von Ghosh und Bisvas[17]) überein.

Die Kurven 2a, b und c zeigen, wie erwartet, denselben Verlauf; sie geben die Lichtabsorption von Natrium- und Kaliummetarsenit ohne einen Alkaliüberschuß wieder. Die Absorption beginnt bei allen drei Kurven etwa bei $\lambda = 360$, nimmt bis etwa $\lambda = 265$ nur wenig, von da bis $\lambda = 254$ etwas mehr zu und steigt von $\lambda = 254$ sehr steil an. Die Form der Kurven scheint, so weit die Messungen ein Urteil zulassen, aber dieselbe zu sein wie die für arsenige Säure.

Die Kurven 3 und 4, welche die Lichtabsorption von $KAsO_2$ in Gegenwart von 0,1 bezw. 0,2 Mol. Kaliumhydroxyd wiedergeben, zeigen im wesentlichen denselben Verlauf wie die Kurven 2a, b und c für reines Metarsenit. Sie sind lediglich etwas nach

dem langwelligen Spektralgebiete hin verschoben. Bei ihnen beginnt daher die stärkere Absorption bereits bei $\lambda = 280$ und bei $\lambda = 260$ wird sie sehr stark, sodaß die Kurve von hier an einen sehr steilen Verlauf nimmt.

Die geringe Verschiebung, welche die Kurven 3 und 4 gegenüber den Kurven 2a, b und c aufweisen, hat ihren Grund lediglich darin, daß die Hydrolyse des Kaliummetarsenits

$$KAsO_2 + H_2O \rightleftharpoons HAsO_2 + KOH$$

durch den Ueberschuß von Kaliumhydroxyd, den die den Kurven 3 und 4 entsprechenden Lösungen enthalten, zurückgedrängt wird. Der Gehalt an ungespaltenem Metarsenit ist also in diesen Lösungen größer als in denen, die den Kurven 2a, b und c entsprechen. Keinesfalls aber rechtfertigt die durch den Kaliumhydroxydüberschuß bewirkte ganz geringe Verschiebung der Kurven 2a, b und c nach dem langwelligen Spektralgebiete hin die Annahme, daß unter dem Einflusse dieses Kaliumhydroxyd-Ueberschusses Kaliumarsenit eine strukturelle Veränderung erlitten hat, also eine nennenswerte Menge von Kaliummetarsenit etwa in Kaliumorthoarsenit verwandelt worden ist.

Natürlich besteht immerhin die Möglichkeit, daß unter ganz besonders günstigen Bedingungen, also z. B. in konzentrierteren als in den hier angewandten Lösungen bei Gegenwart von viel Alkali aus Alkalimetarseniten in geringem Maße auch Alkaliorthoarsenite entstehen. Aber in den untersuchten 0,1-mol. Lösungen, also auch im Liquor Kalii arsenicosi, liegt das durch die Gleichungen

$$KAsO_2 + KOH \rightleftharpoons K_2HAsO_3 + KOH \rightleftharpoons K_3AsO_3 + H_2O$$

wiedergegebene Gleichgewicht sicher nahezu vollkommen auf der Seite des Kaliummetarsenites.

Daß Lösungen von Abkömmlingen der orthoarsenigen Säure ganz andere Lichtabsorption zeigen, als die gemessenen Arsenitlösungen, geht mit aller Deutlichkeit aus der Kurve 5 hervor, welche die Lichtabsorption des Triäthylarsenits $(C_2H_5O)_3As$ in absolut alkoholischer Lösung wiedergibt*). Die Kurve ist an sich steiler als die Kurven für die Arsenite und sie liegt ganz erheblich weiter im Gebiete längerer Wellen als letztere. Enthielten

*) Da die Möglichkeit einer Komplexbildung in alkoholischer Lösung von Triäthylarsenit besteht, wäre die Bestimmung der Absorption des Triäthylarsenits noch in einem anderen indifferenten Lösungsmittel erwünscht gewesen, sie mußte aber zunächst aus Mangel an Material unterbleiben und auf später verschoben werden.

die Arsenitlösungen Orthoarsenite in erheblicher Menge, so sollten auch ihre Absorptionskurven weiter nach dem langwelligen Spektralgebiete zu liegen — sich also mehr der Kurve für Triäthylarsenit nähern —, als es tatsächlich der Fall ist. Auch die Ergebnisse der optischen Untersuchungen sprechen dafür, daß der wesentliche Bestandteil des Liquor Kalii arsenicosi Kaliummetarsenit und nicht irgend ein Salz der orthoarsenigen Säure ist. Dasselbe ist unter gleichen Bedingungen auch bei anderen Arsenitlösungen der Fall.

Zum Vergleich wurde auch die Lichtabsorption des Kaliumnitrits gemessen, sie wird durch die Kurve 6 wiedergegeben, die im wesentlichen mit der von Ghosh und Bisvas[17]) gefundenen Kurve übereinstimmt. Die Absorption des Kaliumnitrits beginnt bereits bei $\lambda = 405$, erreicht bei $\lambda = 365$ ein Maximum, fällt dann bis zu $\lambda = 310$ zu einem Minimum ab, nimmt wieder etwas zu bis $\lambda = 280$, fällt abermals zu einem Minimum bei $\lambda = 265$ ab und steigt nun sehr rasch zu einem bei $\lambda = 238$ liegenden Maximum an, das von da an wieder kleiner wird. Bei Beurteilung der Extinktionskoeffizienten der Nitritkurve 6 ist zu beachten, daß sich der Maßstab dieser Kurve zu dem der übrigen Kurven wie 2 : 3 verhält. Die Extinktionskoeffizienten des Nitrits sind mithin größer als die der Arsenverbindungen.

III. Ueber die Beständigkeit von Arseniten gegen Luftsauerstoff und ihre Verwendung zur Bestimmung von Quecksilberchlorid.

Nach den Angaben des D. A. B. VI ist der Liquor Kalii arsenicosi unter anderem auch auf die Anwesenheit von Arsenat zu prüfen. Dies ist durchaus berechtigt, denn Arsensäure hat eine andere therapeutische Wirkung als arsenige Säure, und namentlich in älteren, unsachgemäß aufbewahrten Fowler'schen Lösungen können häufig nicht unerhebliche Mengen von Arsenat festgestellt werden.

Die in einem Liquor Kalii arsenicosi enthaltene Arsenatmenge wird bei der Gehaltsbestimmung desselben nach dem D. A. B. VI nicht erfaßt, da durch die Titration lediglich die Menge des vorhandenen Arsenits bestimmt wird. Es ist also der Fall durchaus denkbar, daß ein Liquor Kalii arsenicosi infolge eines Arsenatgehaltes viel mehr Arsen enthält, als sich aus der Titration ergibt und das D. A. B. VI zuläßt.

Die vom D. A. B. VI zum Nachweis von Arsenat gewählte Methode ist durchaus nicht so leicht und sicher durchzuführen,

wie es bei der nach dem oben gesagten bestehenden Gefahr wünschenswert wäre.

Es ist hierauf von K. Brand und E. Rosenkranz[20]) schon früher hingewiesen worden und dabei eine einfachere und dabei empfindlichere Reaktion angegeben worden[20]). Nach der Vorschrift des D. A. B. VI soll zur Prüfung auf Arsenat eine Probe der Fowler'schen Lösung nach Neutralisation durch Salpetersäure mit 5 % iger Silbernitratlösung versetzt werden. Hierbei soll die Lösung nur einen gelben Niederschlag von Silberarsenit, nicht aber einen rotbraunen von Silberarsenat liefern.

Bei nicht ganz sorgfältiger Neutralisation des Liquors mit Salpetersäure kann das Verfahren ganz versagen, denn bereits ein geringer Ueberschuß von Salpetersäure erhöht die Wasserstoffionenkonzentration der Flüssigkeit so stark, daß sowohl die Fällung von gelbem Silberarsenit, wie auch von rotbraunem Silberarsenat, infolge deren Löslichkeit in Salpetersäure ausbleibt.

Aus diesem Grunde empfiehlt sich die Verwendung von Essigsäure anstelle von Salpetersäure zu Neutralisation.

Essigsäure löst wohl Silberarsenit, nicht aber Silberarsenat. Die Reaktion ist mit Essigsäure nicht nur leichter auszuführen, sondern sie ist auch durch das Fehlen des gelben Silberarsenits zur Erkennung kleiner Arsenatmengen empfindlicher und zuverlässiger.

Die Bildung des Arsenats in der Fowler'schen Lösung erfolgt durch allmähliche Aufnahme von Luftsauerstoff. Um die Größe und Beeinflußbarkeit dieser Oxydation festzustellen, wurden Arsenitlösungen unter verschiedenen Bedingungen mit Luft und z. T. auch mit Sauerstoff geschüttelt und dann auf den Gehalt an Arsenat geprüft.

Die Prüfung auf Arsenat wurde nicht nur mit Essigsäure-Silbernitrat-Methode, sondern auch in folgender Weise durchgeführt.

Der Gehalt an Arsenit wurde vor und nach dem Behandeln mit Luft bezw. Sauerstoff mit 0,1 und 0,01 n-Jodlösung ermittelt. Durch die so verfeinerte Titrationsart mußten auch äußerst geringe Arsenatmengen erkannt werden.

Das Ergebnis dieser Versuche ist in Tabelle V niedergelegt.

---

20) Ph. Zentralh. 73, 659 ff. (1932).

Tabelle V.

Ergebnisse der Schüttelversuche von Arsenitlösungen mit Luft und Sauerstoff.

Art der Lösung	Zeit	Art der Behandlung	Jodverbr. vorher	Jodverbr. nachher	Diff.	% Verlust	Reaktion mit $AgNO_3$
KOAsO in Wasser	12 Std.	m. Luft geschüttelt	21,87 cm	21,87 cm	—	—	—
KOAsO in Wasser	12 „	m. Sauerstoff geschüttelt	21,87 „	21,87 „	—	—	—
Liq. kal. ars D. A. B. VI	12 „	m. Luft geschüttelt	21,93 „	21,93 „	—	—	—
Liq. kal. ars D. A. B. VI	12 „	m. Sauerstoff geschüttelt	21,93 „	21,93 „	—	—	—
$NaAsO_2$ + 2NaOH	11 „	m. Luft geschüttelt	21,17 „	21,12 „	0,05	0,0023 %	—
$NaAsO_2$ + $MnSO_4$ 1mg $MnSO_4$ in 100 ccm	15 „	m. Luft geschüttelt	20,20 „	20,06 „	0,14	0,0069 %	—

In allen Fällen enthielten die Lösungen etwa 1 % As_2O_3 und wurden bei Raumtemperatur geschüttelt.

Die Versuche zeigen, daß Liquor Kalii arsenicosi selbst bei intensivster Berührung mit Luft, wie sie bei normaler Aufbewahrung des Liquors in den Apotheken nicht stattfindet, recht beständig ist. Dies steht im Einklang mit der häufig in der Literatur wiederkehrenden Beobachtung, daß ein vorschriftsmäßig bereiteter Liquor Kalii arsenicosi monatelang unverändert haltbar ist.

Die Beständigkeit der Arsenitlösungen läßt aber nach, wenn sie einen Ueberschuß an freiem Alkali enthalten. In solchen Lösungen sind die Bedingungen für die Bildung von Orthoarsenaten günstiger als in Lösungen von reinen Metarseniten, wie im Liquor Kalii arsenicosi.

$$2KOAsO + 2KOH + O_2 \ggg 2K_2HAsO_4.$$

Erst im Laufe längerer Zeit tritt auch bei dem offizinellen Liquor eine allmähliche Arsenatbildung ein.

Je 250 ccm Fowler'sche Lösung D. A. B. VI wurden:

a) in einer Flasche aus farblosem Glase von 400 cm Inhalt am Lichte aufbewahrt,

b) in einer Flasche aus braunem Glase von 400 cm Inhalt vor Licht geschützt aufbewahrt.

Die Flüssigkeitsoberfläche betrug 38,5 qcm. Ueber der Flüssigkeit befanden sich 150 ccm Luft.

Der Gehalt der Lösungen betrug am 26. 6. 1934: 0,9683 % As_2O_3. Bei der Nachprüfung am 20. 10. 1935, also nach 16 Monaten,

enthielt die Lösung a): 0,9076% As_2O_3. Es entspricht dies einer Bildung von 0,0756% As_2O_5.

Die Lösung b) enthielt am gleichen Tage 0,9306% As_2O_3, was einer Bildung von 0,0477% As_2O_5 entspricht.

In der Lösung b) ist mit Hilfe der Reaktion des D. A. B. VI der Gehalt an Arsenat nicht mehr mit Sicherheit festzustellen. Mit der Essigsäure-Silbernitratmethode gelingt der Nachweis dagegen völlig einwandfrei. Also hält sich der Liquor Kalii arsenicosi vor Licht geschützt besser als im Lichte.

Auch Lösungen von Kaliumarsenit ohne Zusatz von Alkohol und Lavendelspiritus sind gegen die Einwirkung von Luftsauerstoff recht beständig, wenn sie wie die Fowler'sche Lösung aus den entsprechenden Mengen Arsentrioxyd und Kaliumbikarbonat bereitet werden. Da die vom D. A. B. VI für maßanalytische Bestimmungen vorgeschriebenen 0,1 n- und 0,5 n-Arsenitlösungen einen geringen Ueberschuß an Natriumhydroxyd enthalten, sind sie gegen Luftsauerstoff weniger widerstandsfähig als der Liquor Kalii arsenicosi. Dies erfordert — worauf in der Literatur wiederholt hingewiesen wird [21]) — eine häufige Neubestimmung des Titers der Arsenitlösungen. Die für maßanalytische Zwecke bestimmten Arsenitlösungen des D. A. B. VI zeigen infolge der Luftoxydation nach wenigen Monaten einen nicht unerheblichen Gehalt an Arsenat. Bei höheren Temperaturen ist die Einwirkung des Luftsauerstoffs sehr viel energischer und daher die Verwendung von Arsenitlösungen nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln möglich.

Bei Gegenwart von Chlorionen lassen sich Quecksilbersalze nicht rhodanometrisch bestimmen. Nach der Vorschrift des D. A. B. VI wird daher das Quecksilber im Sublimat folgendermaßen bestimmt:

Eine bestimmte Menge des Sublimats wird in Wasser gelöst und durch 5—6 Minuten langes Kochen mit einer abgemessenen überschüssigen Menge 0,1 normaler Arsenitlösung bei Gegenwart von Kaliumbikarbonat zu metallischem Quecksilber reduziert. Die unverbrauchte Arsenitlösung wird nach Ueberführung des beim Kochen entstandenen Kaliumkarbonats in Kaliumbikarbonat durch Salzsäure mit 0,1 n-Jodlösung zurücktitriert. Das Verfahren wurde zuerst von F. Feit [22]) empfohlen. Die Reduktion des Sublimats durch Arsenitlösung verläuft gemäß der Gleichung:

$$NaAsO_2 + HgCl_2 + 2\,H_2O \rightarrow NaH_2AsO_4 + 2\,HCl + Hg.$$

Die Umsetzung geht aber nur dann vollkommen in der Richtung von links nach rechts, wenn die entstehende Salzsäure neu-

21) Fr. Reinthaler: Chem. Ztg. 35, 593—95 (1911). W. Meyer: Südd. Apoth. Ztg. 68, 226/27 (1928). L. W. Winkler: Pharm. Zentralh. 66, 213—14 (1925).

22) Z. f. analyt. Chem. 28, 314 (1889).

tralisiert und das gebildete Arsenat in das sekundäre Salz übergeführt wird.

Feit erreichte die völlige Reduktion des Quecksilberchlorids durch Zusatz von überschüssiger Natronlauge zur Arsenitlösung.

$$NaH_2AsO_4 + 2\,HCl + 3\,NaOH \rightarrow 3\,H_2O + Na_2HAsO_4 + 2\,NaCl$$
$$NaAsO_2 + HgCl_2 + 3\,NaOH \rightarrow H_2O + Na_2HAsO_4 + 2\,NaCl + Hg.$$

Fr. Reinthaler[23]) fand bei der Nachprüfung der Feit'schen Methode, daß während der für die Reduktion des Quecksilberchlorids nötigen langen Zeit die alkalische Arsenitlösung Oxydation durch Luftsauerstoff entsprechend folgender Gleichung erleidet:

$$2\,NaAsO_2 + 2\,H_2O + O_2 \rightarrow 2\,NaH_2AsO_4.$$

Um diesen Fehler auszuschalten, hielt Reinthaler die Luft von der Reaktionsflüssigkeit durch Einleiten von CO_2 fern. Nur auf diese Weise konnten für Sublimat genaue Werte enthalten werden. F. v. Bruchhausen und E. Hanzlick[24]) vereinfachten das Verfahren von Rheintaler dadurch, daß sie die Reduktion von Sublimat in Gegenwart von Kaliumbikarbonat vornahmen. In diesem Falle verläuft die Reaktion folgendermaßen:

I. $$NaAsO_2 + HgCl_2 + 3\,KHCO_3 \rightarrow NaKHAsO_4 + 2\,KCl + Hg + 3\,CO_2.$$

Während des Kochens findet noch folgende Reaktion statt:

II. $$2\,KHCO_3 \rightarrow K_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Dieses Verfahren, welches einfach ist und bei sachgemäßer Ausführung ausgezeichnete Ergebnisse liefert, ist auch in das D. A. B. VI aufgenommen worden. F. v. Bruchhausen und E. Hanzlick stellten bei ihren Versuchen ebenfalls fest, daß eine alkalische — d. h. einen Ueberschuß an Natronlauge enthaltende — Arsenitlösung beim Kochen infolge einer Oxydation durch Luftsauerstoff eine erhebliche Titerabnahme erleidet. Hierauf führen sie die nach der Feit'schen Methode von ihnen erhaltenen bis zu 10 % betragenden Ueberwerte bei der Sublimatbestimmung zurück. F. v. Bruchhausen und E. Hanzlick nehmen an, daß bei ihrem Verfahren die Arsenitlösung vor einer Oxydation durch Luftsauerstoff dadurch geschützt wird, daß das bei der Reaktion I und II entwickelte Kohlendioxyd eine „Schutzatmosphäre" über der Reaktionsflüssigkeit bildet. Diese Auffassung von der Wirkung des Kaliumbikarbonats bezw. des bei der Reaktion entstehenden Kohlendioxydes wird auch anderwärts z. B. in dem Werke von Herzog-Hanner[25]) vertreten.

---

23) Chem. Ztg. 35, 593—95 (1911), 36, 713 (1912).
24) Ap. Ztg 40, 115 ff. (1925).
25) Die chemischen und physikalischen Prüfungsmethoden des Deutschen Arzneibuches 6. Ausgabe, 3. Auflage 1928.

Es ist jedoch kaum anzunehmen, daß sich eine solche Schutzatmosphäre über einer kochenden Flüssigkeit, die doch ein Vielfaches von dem im höchsten Falle entstehenden Kohlendioxyd an Wasserdampf liefert, ruhig erhalten kann, abgesehen davon, daß ja eigentlich schon der Wasserdampf eine solche Schutzwirkung ausüben müßte. Vielmehr dürften die Fehler bei der Feit'schen Methode lediglich in der starken Alkalität der angewandten Lösung zu suchen sein. Bei dem Verfahren von Reinthaler wie auch dem von v. Bruchhausen und Hanzlick ist die Alkalität der Lösung durch Ersatz des Alkalis durch Alkalibikarbonat bezw. Alkalikarbonat vermindert und dadurch der Einfluß des Luftsauerstoffs auf ein sich nicht mehr bemerkbar machendes Maß eingeschränkt.

Um die Richtigkeit dieser Auffassung zu prüfen, wurde die Bestimmung in Gegenwart von Natriumazetat, Dinatriumphosphat und Borax durchgeführt, also mit Zusätzen, die wohl die bei der Umsetzung zwischen $HgCl_2$ und Arsenitlösung auftretenden Säuren abstumpfen, jedoch keine Schutzatmosphäre irgendwelcher Art bilden können.

Die hierbei in Frage kommenden Reaktionen entsprechen folgenden Gleichungen:

$$NaAsO_2 + HgCl_2 + 3\,CH_3COONa + 2\,H_2O \rightarrow Na_2HAsO_4 + 2\,NaCl + 3\,CH_3COOH + Hg$$

$$Na_2HAsO_4 + CH_3COOH \rightleftharpoons NaH_2AsO_4 + CH_3COONa$$

$$NaAsO_2 + HgCl_2 + 3\,Na_2HPO_4 + 2\,H_2O \rightarrow Na_2HAsO_4 + 2\,NaCl + 3\,NaH_2PO_4 + Hg$$

$$Na_2HAsO_4 + 3\,NaH_2PO_4 \rightleftharpoons NaH_2AsO_4 + Na_2HPO_4 + 2\,NaH_2PO_4$$

$$2\,NaAsO_2 + 2\,HgCl_2 + 3\,Na_2B_4O_7 + 19\,H_2O \rightarrow 2\,Na_2HAsO_4 + 4\,NaCl + 12\,H_3BO_3 + 2\,Hg.$$

Die Bestimmung von Quecksilberchlorid mit Arsenitlösung unter Verwendung der 3 genannten Salze lieferte in keinem Falle Ueberwerte, ein Beweis dafür, daß auch ohne eine etwa vorhandene Schutzatmosphäre die Arsenitlösung während der für die Reaktion erforderlichen Zeit von 5—6 Minuten keine nachweisbare Oxydation durch den Luftsauerstoff erleidet. Die Ergebnisse waren im einzelnen folgende:

a) Natriumazetat als Puffer.

Zur Herstellung der verwandten Arsenitlösung wurden 4,95 g Arsentrioxyd und 13,6 g kristallisiertes Natriumazetat ($CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$) in wenig kochendem Wasser gelöst und die erkaltete Lösung auf 1 Liter aufgefüllt. 20 ccm genau 1 %iger Sublimatlösung = 0,200 g $HgCl_2$ und 25 ccm der erwähnten Arsenitlösung wurden mit 3 g Natriumazetat $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$ versetzt und 5 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten

wurde die Lösung ohne weiteren Zusatz mit Jodlösung und Stärke als Indikator titriert.

Gef. $HgCl_2$ 0,1566; 0,1565.

Der Grund für die erheblichen Unterwerte liegt zum Teil daran, daß sich das Quecksilber bei Gegenwart von Natriumazetat in fein verteiltem Zustande abscheidet und dann bei der Rücktitration des Arsenitüberschusses mit 0,1 n-Jodlösung im Sinne der Gleichung reagiert:

$$2\,Hg + J_2 \ggg Hg_2J_2 + 2\,KJ \ggg K_2HgJ_4 + Hg.$$

Tatsächlich beobachtet man auch bei Zugabe von Jodlösung eine grünliche Verfärbung des abgeschiedenen Quecksilbers, die auf Bildung von Quecksilber-1-jodid hindeutet und beim Umschütteln verschwindet. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, wurde bei den folgenden Versuchen das Quecksilber abfiltriert und mit Wasser unter Vermeidung eines Verlustes ausgewaschen.

Angewandt: 20 ccm $HgCl_2$-Lösung und 25 ccm 0,1 n-Natriumarsenitlösung.

Gef. $HgCl_2$ 0,177, 0,174.

Hieraus ist ersichtlich, daß die Ueberwerte etwa 22 % betragen, wenn der Quecksilberniederschlag nicht abgetrennt, aber nur 11—12 % wenn das Quecksilber abfiltriert wurde. Der auch nach dem Abfiltrieren des Quecksilbers noch verbleibende Unterwert kann nicht durch das Natriumazetat als solches bedingt sein, da dieses die Wechselwirkung zwischen Jod und Arsenit nicht stört. Zwar hat Ed. Jozefowicz[26]) beobachtet, daß Neutralsalze das Gleichgewicht:

$$As_2O_3 + 2\,H_2O + 4\,J \rightleftharpoons 4\,HJ + As_2O_5$$

von rechts nach links verschieben, doch kommt bei Natriumazetat dieser Effekt nicht zur Geltung:

10 ccm	Azetat-arsenit L. + 1 g	$NaHCO_3$	verb.	10,35 ccm	0,1 n-Jodlösung
10 ccm	„ „ „ + 1 g	CH_3COONa	„	10,35 ccm	0,1 n- „
10 ccm	„ „ „ + 3 g	„	„	10,35 ccm	0,1 n- „

Die Ursache für die Unterwerte kann also nur daran liegen, daß die Reduktion des Quecksilberchlorids durch das Arsenit in schwach essigsaurer Lösung nicht vollständig zu Ende geht.

Der nach der Umsetzung abfiltrierte Niederschlag besteht denn auch tatsächlich nicht aus reinem Quecksilber, sondern enthält noch Quecksilber-1-verbindungen. Dementsprechend zeigt er beim Befeuchten mit Ammoniak Schwarzfärbung und mit wenig reiner Kaliumjodidlösung eine Grünfärbung. In der abfiltrierten Flüssigkeit konnte dagegen kein Quecksilber mehr nachgewiesen werden. Nach der Titration reagieren die Lösungen gegen Lackmus schwach sauer.

26) Roczniki Chem. 12, 787—798 (1932) nach C. 1933 I. 892.

b) Dinatriumphosphat als Puffer.

Die für die folgenden Versuche angewandte Phosphat-arsenitlösung wurde folgendermaßen bereitet: 4,95 As_2O_3 und 35,8 Dinatriumphosphat ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) wurden in heißem Wasser gelöst und die Lösung nach dem Erkalten auf 1 Liter aufgefüllt. Die Lösung reagierte mit 0,1 n-Jodlösung in normaler Weise.

10 ccm Lösung verb. mit 1 g $NaHCO_3$ 10,2 ccm 0,1 n-Jodlösung
10 ccm „ „ „ 1 g Na_2HPO_4 10,2 ccm 0,1 n- „
10 ccm „ „ „ 2 g Na_2HPO_4 10,2 ccm 0,1 n- „
10 ccm „ „ „ 3 g Na_2HPO_4 10,2 ccm 0,1 n- „

20 ccm 1 %iger Quecksilberchloridlösung = 0,200 g $HgCl_2$ wurden mit 25 ccm der Phosphat-arsenitlösung und 3 g Dinatriumphosphat 5—6 Minuten lang gekocht und nach dem Erkalten ohne weiteren Zusatz titriert.

Gef. $HgCl_2$ 0,1964; 0,1964; 0,1964.

Nach beendeter Titration war die Lösung gegen Lackmus ganz schwach alkalisch, ein Beweis für die gute Pufferwirkung des Dinatriumphosphates. Das Quecksilber setzte sich gut ab; eine Bildung von Quecksilber-1-salz konnte nicht nachgewiesen werden. Das Ende der Titration war vollkommen eindeutig. Die Ursache für den Unterwert — die Abweichung ist zu groß, um als Analysenfehler angesprochen zu werden — konnte nicht ermittelt werden. Das Phosphat dürfte dafür nicht in Frage kommen.

c) Borax als Puffer.

Die erforderliche Arsenitlösung wurde folgendermaßen bereitet: 4,95 g As_2O_3 und 19 g Borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) wurden in wenig heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten zu 1 Liter aufgefüllt. Auch diese Lösung reagiert ganz normal mit 0,1 n-Jodlösung.

10 ccm Lösung verbr. mit 1 g $NaHCO_3$ 10,2 ccm 0,1 n-Jodlösung
10 „ „ „ „ 0,6 g $Na_2B_4O_7$ 10,2 „ 0,1 n- „

Zu hoch darf allerdings der Boraxzusatz nicht gewählt werden, da Borax infolge seiner durch Hydrolyse in wässriger Lösung bedingten ziemlich starken Alkalität eine geringe Menge Jod verbraucht.

1 g reiner Borax verbrauchte in Wasser gelöst ohne weiteren Zusatz etwa 0,02 ccm 0,1 n Jodlösung. Der Boraxzusatz wurde deshalb so bemessen, daß nach erfolgter Reduktion die Alkalität der Lösung ohne nachweisbaren Einfluß auf die Jodlösung blieb.

20 ccm 1 %iger Sublimatlösung = 0,200 g Sublimat wurden mit 25 ccm der Borax-arsenitlösung und 0,6 g Borax 5 Minuten im Sieden gehalten und nach dem Erkalten ohne weiteren Zusatz titriert.

Gef. $HgCl_2$ 0,2006; 0,2006; 0,2006.

Wie hieraus hervorgeht, erhält man bei Verwendung von Borax einen ganz geringen, noch innerhalb der üblichen Fehlergrenzen liegenden Ueberwert. Diese Methode hat den Vorzug, daß sie in einem Zuge ohne Zusatz von Salzsäure durchgeführt werden kann.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß bei der Sublimatbestimmung nach der Vorschrift des D. A. B. VI dem Kohlendioxyd ein entscheidender Einfluß auf das Analysenergebnis nicht zukommt. Das Titrationsergebnis wird bei der Feit'schen Methode vielmehr lediglich durch die zu hohe Alkalität der angewandten Lösung ungünstig beeinflußt. Zu hohe Alkalität begünstigt die Oxydation von Arsenit und führt zu Ueberwerten. Eine zu feine Abscheidung des Quecksilbers ermöglicht eine Wechselwirkung zwischen diesem und dem Jod, was zu Unterwerten führt. Bei zu geringer Alkalität der Lösung verläuft die Reduktion unvollständig, was ebenfalls Unterwerte zur Folge hat. Es ist möglich, daß die einander entgegengesetzt gerichteten Einflüsse sich unter bestimmten Bedingungen gegenseitig ausgleichen.

Die Versuche zur Feststellung der Beständigkeit von Arsenitlösungen gegen Luftsauerstoff bei höheren Temperaturen sind im Versuchsteil näher beschrieben.

B) Ueber einige Salze der arsenigen Säure in festem Zustand.

1. Ammoniummetarsenit NH_4OAsO.

Bereits in der Mitteilung von K. Brand und E. Rosenkranz[20]) war darauf hingewiesen worden, daß beim Lösen von Arsentrioxyd in 10 %iger offizineller Ammoniakflüssigkeit zur Prüfung des Arsentrioxydes auf Arsentrisulfid nach dem D. A. B. VI eine kristalline, auf Zusatz von Wasser sich sofort lösende Verbindung entstehen kann. Diese Verbindung entspricht nach der Analyse der Formel NH_4AsO_2, sie ist also Ammoniummetarsenit, dessen Existenz bestritten wurde.

Pasteur[27]) hatte nach dem Lösen von Arsentrioxyd in warmem Ammoniak beim Abkühlen eine farblose kristalline Verbindung erhalten, deren Zusammensetzung am besten auf die Formel des Ammoniummetarsenites stimmte. Stein[28]) und de Luynes[29]) hielten zwar die Existenz dieser Verbindung für durchaus möglich, doch konnte de Luynes bei der Analyse

---

27) Ann. 68, 308 u. ff. (1848).
28) Ann. 74, 218 (1850).
29) J. pr. (1) 72, 180 (1857).

keine genau der Formel NH_4AsO_2 entsprechenden Werte erhalten, da die Verbindung beim Trocknen Ammoniak verlor. Stavenhagen[16]) konnte, allerdings unter unzweckmäßigen Versuchsbedingungen, das Pasteur'sche Salz überhaupt nicht erhalten. Er dampfte Lösungen von Arsentrioxyd und Ammoniak auf dem Wasserbad ein, ohne auf die schon von den oben erwähnten Autoren festgestellte leichte Zersetzlichkeit des Salzes entsprechend der Beziehung:

$$2\,NH_4AsO_2 \ggg 2\,NH_3 + 2\,HAsO_2 \ggg H_2O + As_2O_3$$

Rücksicht zu nehmen. Er berechnet dabei ganz richtig, daß bei der gewählten Temperatur viel zu wenig NH_3 in Wasser löslich ist, um eine Bildung des Ammoniumarsenites zu gewährleisten. Seine Annahme, daß infolgedessen die Bildung von NH_4AsO_2 überhaupt unmöglich sei, ist aber nicht stichhaltig.

A. H. Schreinemakers und W. C. de Baat[30]) nehmen an, daß in einem System $H_2O + As_2O_3 + NH_3$ bei 30° vielleicht auch die Verbindungen NH_4AsO_2 oder $NH_4H_2AsO_3$ vorhanden sind. Sie erhielten also bei ihren Versuchen offenbar kein festes Ammoniumarsenit.

Das bei der Prüfung des Arsentrioxydes auf Arsentrisulfid vorübergehend ausfallende Salz, konnte als Ammoniummetarsenit sicher erkannt werden, und beliebige Mengen dieses Arsenites konnten in der Weise bereitet werden, daß man Arsentrioxyd in erwärmtem 5%igem Ammoniak löste, und die filtrierte Lösung mit so viel konzentriertem Ammoniak versetzte, daß der Gehalt etwa 10% NH_3 ausmachte. Beim Stehen schied sich dann das gesuchte Ammoniummetarsenit in stark glänzenden Kristallen aus, die sich leicht in Wasser, schwerer in 10%iger Ammoniakflüssigkeit lösten.

Die Verbindung kann bei gewöhnlicher Temperatur über gebranntem Kalk in einer Ammoniakatmosphäre getrocknet werden und ist in einer Ammoniakatmosphäre gut haltbar. An der Luft gibt das Salz NH_3 und H_2O ab, sodaß schließlich Arsentrioxyd zurückbleibt. Beim langsamen Verdunsten einer wässrigen Lösung an der Luft hinterbleibt ebenfalls reines As_2O_3 in gut ausgebildeten Oktaedern. Ammoniummetarsenit bildet glänzende sechseckige Blättchen. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmus alkalisch, da das Salz, wie auch die Leitfähigkeit der Lösung zeigte, in Wasser weitgehend hydrolytisch gespalten ist.

Die geringe Luftbeständigkeit des Ammoniumarsenits ist außer auf die geringe Stärke der dem Salze zu Grunde liegenden Säure und Base auch auf die große Flüchtigkeit des Ammoniaks

30) Koinkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Wisk en Natk. Afd. 23, 1097—1100 13/3 Leiden, anorgan. chem. Labor. Nach C. 1915, I, 1928.

zurückzuführen. Deshalb wurde das Ammoniak durch das bei 134° siedende Cyklohexylamin (Hexahydroanilin) ersetzt. Es gelang, ein neutrales Metarsenit und auch eine Molekülverbindung zwischen ersterem und metarseniger Säure herzustellen.

2. Metarsenigsaures Hexahydroanilin.

$C_6H_{11}NH_3OAsO.$

Dieses Salz wird aus äquivalenten Mengen von reinem Hexahydroanilin nnd Arsentrioxyd in Gegenwart von wenig Wasser erhalten und bildet ziemlich große wasserhelle Kristalle, die sich meist in Form zusammenhängender harter Krusten abscheiden. Es ist infolge des geringeren Dampfdruckes und der stärkeren Basizität des Hexahydroanilins beständiger als das entsprechende Ammoniumsalz. Die Verbindung löst sich bei geringem Erwärmen leicht in Wasser. An der Luft wird langsam Hexahydroanilin abgegeben, wobei die Kristalle undurchsichtig werden.

3. Molekülverbindung: Metarsenigsaures Hexahydroanilin und metarsenige Säure.

$C_6H_{11}NH_3OAsO \cdot HOAsO.$

Bei Anwendung der entsprechenden Mengen der Komponenten scheidet sich aus der klaren Lösung viel leichter und beim Animpfen außerordentlich viel schneller als beim Neutralsalz eine im Vergleich zum Neutralsalz voluminöse Masse von kleinen Kriställchen ab. Bei langsamer Kristallisation erhält man die Kriställchen in dichten sehr harten Drusen. Das Salz, das als Molekülverbindung von Cyklohexylammoniummetarsenit und metarseniger Säure aufgefaßt werden kann, löst sich in Wasser schwerer als das reine Cyklohexylammoniummetarsenit und ist an der Luft haltbarer als dieses.

4. Silberarsenit.

$Ag_3AsO_3.$

Das in frisch gefälltem Zustande grünlich-gelbe Silberarsenit hat ohne Zweifel die Formel Ag_3AsO_3 und ist wegen seiner Bedeutung in der Analyse eingehend untersucht worden. Ueber die Konstitution des Silberarsenites könnten dagegen noch Zweifel bestehen. Folgende Formeln kommen dafür in Frage:

I. $As(-OAg)_3$ II. $O=As(-OAg)_2(-Ag)$ III. $\left[O_2As(Ag)O\right]Ag_2$

In der Formel I würde die arsenige Säure als dreibasische Ortho-Säure funktionieren, in der zweiten und dritten dagegen als zweibasische Sauerstoffsäure wirken und das dritte Silberatom

wäre unmittelbar an das Arsen gebunden, bezw. es stände in der inneren Sphäre. Bereits Crafts[31]) hat das Silberarsenit zur Erforschung der Konstitutionsformel der arsenigen Säure herangezogen. Er ließ auf Silberarsenit Methyl- und Aethyl-Jodid einwirken und erhielt die neutralen Ester der orthoarsenigen Säure:

$$As(OCH_3)_3 \text{ und } As(OC_2H_5)_3.$$

Bei der Wiederholung der Crafts'schen Versuche wurde ebenfalls nur der Arsenigsäure-Triäthylester erhalten. Selbst geringe Mengen Arsinsäure oder Arsinsäureester konnten nicht nachgewiesen werden. Der Arsenigsäure-Triäthylester bildete frisch destilliert eine wasserhelle Flüssigkeit vom Kp. 162° bei 745 mm und der Dichte $D\ \frac{20}{4} = 1{,}2239$. Der Ester wird durch geringste Mengen Wasser zu Arsentrioxyd und Alkohol verseift.

$$2\,As(OC_2H_5)_3 + 3\,H_2O \Rightarrow As_2O_3 + 6\,C_2H_5OH.$$

Hiernach muß man dem Silberarsenit die Formel I zuerteilen, da nach der Formel II der Diäthylester der Aethylarsinsäure — falls Umlagerungen während der Reaktion nicht erfolgen — zu erwarten wäre.

$$3\,C_2H_5J + Ag - As\begin{matrix}=O\\-OAg\\-OAg\end{matrix} \Rightarrow C_2H_5 - As\begin{matrix}=O\\-OC_2H_5\\-OC_2H_5\end{matrix} + 3\,AgJ.$$

Dieser Ester würde bei der Verseifung Aethylarsinsäure, die jedoch, wie schon oben erwähnt, niemals erhalten werden konnte, und Aethylalkohol geben:

$$C_2H_5 - As\begin{matrix}=O\\-OC_2H_5\\-OC_2H_5\end{matrix} + 2\,H_2O \Rightarrow C_2H_5 - As\begin{matrix}=O\\-OH\\-OH\end{matrix} + 2\,C_2H_5OH.$$

Dagegen werden aus Alkaliarseniten und Alkylhalogeniden in Gegenwart von Alkalihydroxyden Arsinsäuren erhalten[32]). Ihre Bildung, z. B. die des Arrhénals dürfte sich wohl nach folgendem Schema vollziehen:

$$As\begin{matrix}=O\\-ONa\end{matrix} + CH_3J \Rightarrow \begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\!\!>As\begin{matrix}=O\\-ONa\end{matrix} \Rightarrow NaJ + CH_3 \cdot As\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}$$

$$CH_3 - As\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix} + 2\,NaOH \Rightarrow CH_3As\begin{matrix}=O\\-ONa\\-ONa\end{matrix} + H_2O$$

---

31) Bull. Soc. Chem. (2) 8, 206 (1867); 14, 99 (1870). Annal. d. Ch. Suppl. 5, 218 (1867).

32) Dehn, Am. 33, 132 nach Beilstein, H. d. o. Ch. (4. Aufl.) Band IV S. 614 (1922). Vergl. auch H. Schmidt A. 421, 159 ff. (1920).

5. Thalliumarsenite.

Nach dem bisher festgestellten besteht kein Zweifel darüber, daß arsenige Säure die Neigung hat, mit Alkalien metarsenigsaure Salze zu bilden, während vom Silber nur das gelbe Silberorthoarsenit bekannt ist. Es war von Interesse festzustellen, wie sich arsenige Säure gegen Thallium verhält, dessen einwertige Verbindungen einerseits denen der Alkalimetalle, andererseits aber auch denen des Silbers ähneln. Es gelang je nach den Versuchsbedingungen sowohl das gelbe Thalliumorthoarsenit, das also dem gelben Silberorthoarsenit gleicht, als auch ein farbloses Thalliummetarsenit, das den Alkalimetallarseniten entspricht, darzustellen.

Das gelbe Thalliumorthoarsenit Tl_3AsO_3 wurde bereits von Stavenhagen (s. o.) durch doppelte Umsetzung von Arsentrioxyd, Kaliumhydroxyd und Thallium-1-sulfat oder -chlorid in gelben Nädelchen erhalten:

$$3\,Tl_2SO_4 + 2\,KAsO_2 + 4\,KOH \rightarrow 3\,K_2SO_4 + 2\,H_2O + 2\,Tl_3AsO_3$$
$$3\,TlCl_3 + KAsO_2 + 2\,KOH \rightarrow H_2O + 3\,KCl + Tl_3AsO_3.$$

a) Tertiäres Thallium-1-arsenit Tl_3AsO_3.

Die wässrige Lösung von 3 Aequivalenten Thallium-1-hydroxyd (bereitet aus Thalliumäthylat nach W. A. Kahlbaum[33]) und W. Freudenberg und G. Uthemann[34])) wurde mit der wässrigen Lösung von 1 Aequivalent arseniger Säure versetzt. Der ausgeschiedene gelbe Niederschlag zeigte nach vorsichtigem Auswaschen und Trocknen die Zusammensetzung des Thallium-1-orthoarsenits. Tertiäres Thallium-1-orthoarsenit konnte auch in glänzenden, orangegelben, dicken Nadeln erhalten werden (s. u.). Das Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Mit kochendem Wasser gibt es infolge hydrolytischer Spaltung eine stark alkalisch reagierende Flüssigkeit.

b) Thallium-1-metarsenit TlOAsO.

Zu der wässrigen Lösung von 1 Aequivalent arseniger Säure wurde eine wässrige Lösung von 1 Aequivalent Thalliumhydroxyd gegeben. Das abgeschiedene schwere weiße Pulver, welches gemäß der Gleichung:

$$HAsO_2 + TlOH \rightarrow H_2O + TlAsO_2$$

entsteht, zeigte nach dem Absaugen, vorsichtigen Auswaschen mit Wasser und Trocknen über Kalk die Zusammensetzung $TlAsO_2$. Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer, aber doch leichter

33) Z. f. anorgan. Chem. **29**, 221 (1902).
34) B. **52**, 1509 (1919).

löslich als Thalliumorthoarsenit und wird von Wasser ebenfalls hydrolytisch gespalten, worauf beim Auswaschen Rücksicht zu nehmen ist.

Thallium bildet mithin sowohl ein gelbes Orthoarsenit wie das Silber, als auch ein farbloses Metarsenit wie die Alkalimetalle und zwar ist das Metarsenit des Thalliums leicht in fester Form zu erhalten.

C) Ammoniumchlorid — Arsentrioxyd

$As_2O_3 \cdot NH_4Cl$.

Führt man den Nachweis von Schwefelarsen im Acidum arsenicosum in der vom D. A. B. VI angegebenen Weise aus, so scheidet sich nach mehrstündigem Stehen der mit Salzsäure übersättigten ammoniakalischen Lösung von Arsentrioxyd — gleichgültig ob dieses Schwefelarsen enthält oder nicht — ein weißer Niederschlag aus. Da das Aussehen des letzteren von dem des Arsentrioxyds deutlich verschieden ist, wurde er näher untersucht. Er erwies sich als Molekülverbindung von Arsentrioxyd mit Ammoniumchlorid

$$As_2O_3 \cdot NH_4Cl.$$

Diese Verbindung wurde schon früher von Fr. Rüdorff[35]) sowie von F. A. H. Schreinemakers und de Baat[36]) auf anderen Wegen erhalten. Für die Bildung dieser Molekülverbindung scheinen die Bedingungen, unter denen der Nachweis des Schwefelarsens im Acidum arsenicosum erfolgt, besonders günstig zu sein, denn bisher gelang es mir nicht, die Verbindung aus wässrigen Lösungen von Arsentrioxyd und Ammoniumchlorid zu erhalten.

Zum Schluß sei bemerkt, daß schon vor längerer Zeit folgende Molekülverbindungen des Arsentrioxydes mit Alkalihalogeniden beschrieben worden sind:

$2\,As_2O_3 \cdot KJ$ [37])	$As_2O_3 \cdot CsCl$ [40])
$2\,As_2O_3 \cdot KBr$ [38])	$As_2O_3 \cdot RbCl$
$2\,As_2O_3 \cdot KCl$ [35])	$As_2O_3 \cdot CsBr$
$2\,As_2O_3 \cdot NH_4J$	$As_2O_3 \cdot RbBr$
$2\,As_2O_3 \cdot NH_4Br$	
$2\,As_2O_3 \cdot NaBr$ [39])	$As_2O_3 \cdot CsJ$
$2\,As_2O_3 \cdot NaJ$	$As_2O_3 \cdot RbJ$.

35) B. **19**, 2668 (1886).
36) Koinkl. Akad. v. Wetensch. Amsterd. Wisk. en Natk. Afd. **24**, 130—35; 26/6 (1915) nach C. 1916 I. 1121.
37) J. P. Emmet: Sill. Americ. Journ. (I) **18**, 58, (1830).
38) Ann. **228**, 72, (1885).
39) B. **21**, 3051 (1888).
40) Z. f. anorg. Chem. **4**, 451, (1893).

D) Bestimmung des Arsengehaltes einiger Arsenverbindungen nach dem Verfahren von K. Brand und W. Kling.

Nach der Vorschrift des D. A. B. VI werden Arsazetin und Natrium kakodylicum zur Bestimmung ihres Arsengehaltes zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumpermanganat zerstört, wobei das Arsen in Arsensäure übergeht. Nach Beseitigung des Ueberschusses an Kaliumpermanganat und des gebildeten Mangandioxydes mit Oxalsäure wird die Arsensäure mit Jodwasserstoff, d. h. Kaliumjodid und Schwefelsäure reduziert, das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung titriert und auf As berechnet. Dieses Verfahren liefert im Laboratorium bei Arsazetin immer zuverlässige Werte, nicht dagegen bei Natrium kakodylicum. Abgesehen davon, daß bei der Zerstörung des letzteren häufig Verpuffung erfolgt, werden auch häufig Fehlergebnisse erhalten.

Zur Nachprüfung des Gehaltes einiger Arsenverbindungen wurde deshalb das von Brand und Kling[41]) für Arzneimittel empfohlene Zerstörungsverfahren mittels Kaliumpersulfat und konzentrierter Schwefelsäure gewählt. Dieses Verfahren war für alle von mir untersuchten Arsenverbindungen in gleicher Weise anwendbar.

Nach Brand und Kling werden 0,2 g der zu untersuchenden Arsenverbindung in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, zum Sieden erhitzt und nun im Verlauf von etwa 20 Minuten 3—6 g Kaliumpersulfat in kleinen Gaben zugefügt. Man läßt dann die Flüssigkeit abkühlen, gießt sie in 100 ccm Wasser und spült den Zerstörungskolben quantitativ mit Wasser nach. Nach dem Abkühlen werden 2 g Jodkalium zugesetzt und nach $^1/_2$ Stunde das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung ohne Anwendung von Stärke als Indikator titriert. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kaliumpersulfat bildet sich Sulfomonopersäure nach den Gleichungen

$$K_2S_2O_8 + 2\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,KHSO_4 + H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2SO_5 + 2\,KHSO_4.$$

Die Sulfomopersäure bewirkt dann die Verbrennung der organischen Substanz und die Oxydation des Arsens zu Arsensäure. Bei der Temperatur der siedenden Schwefelsäure zerfällt jedoch die Sulfomonopersäure verhältnismäßig rasch nach der Gleichung:

$$2\,H_2SO_5 \rightarrow 2\,H_2SO_4 + O_2.$$

Hierdurch geht immer ein Teil der Sulfomonopersäure für die Oxydation verloren. Es wurde beobachtet, daß die Zerstörung schneller vonstatten ging und außerdem weniger Kaliumpersulfat

41) W. Kling, Dissertation, Gießen (1924).

erforderte, wenn vor jeder neuen Gabe des Persulfates das Erhitzen der Reaktionsflüssigkeit 1—2 Minuten unterbrochen wurde. Versuche, die Reaktion überhaupt bei etwa 180° vorzunehmen, hatten trotz erkennbarer guter Einwirkung keinen überzeugenden Erfolg. Offenbar ist die zeitweise Steigerung der Temperatur bis zum Siedepunkt der Schwefelsäure für den völligen Abbau der organischen Substanz von entscheidender Wirkung. Versuchsergebnisse:

1. Arrhénal	26,31 % 26,30 % 26,30 %	Nach Thoms[42]), Handbuch der Pharm. beträgt der Arsengehalt des Präparates 25,6—27,9 %.
2. Arsanilsäure	34,43 % 34,58 %	Arsengehalt = 34,53 % (berechnet).
3. Chlorphenylarsinoxyd	35,8 % 36,2 %	Arsengehalt nach Angabe der I. G. Farbenindustrie 35,3 %.
4. Neosalvarsan	18,6 % As 18,95 % As	Arsengehalt nach Angabe der I. G. Farbenindustrie 18,5—19,5 %.
5. Salvarsan	31,35 % As 31,46 % As	Arsengehalt nach Angabe von Thoms Handbuch 31—32 % (Wasserfreies Salz).
6. Spirocid	27,58 % As 27,62 % As	Arsengehalt nach Angabe der I. G. Farbenindustrie 27,3 %.
7. Solarson-Säure	27,94 % As 28,03 % As	

Die Substanzen wurden von der I. G. Farbenindustrie A.-G. zur Verfügung gestellt, wofür ich bestens danke.

Wie die Versuchsergebnisse zeigen, liefert das Verfahren, das allerdings eine gewisse Uebung bei der Ausführung erfordert, gut übereinstimmende Ergebnisse. Zudem ist es einfach und ohne besondere Unkosten durchzuführen und damit für die Untersuchung pharmazeutisch wichtiger Arsenpräparate durchaus geeignet.

E) Ueber die Lichtabsorption einiger den Arseniten verwandten Verbindungen sowie einiger organischer Arsenverbindungen.

Es wurde noch die Lichtabsorption von Kaliumphosphit, -phosphat und -arsenat, von Natriumkakodylat, von Methylarsinsaurem Natrium (Arrhénal), von Heptinchlorarsinsaurem Kalium, von Arsanilsäure, Atoxyl und Arsacetin, von Spirocid-Natrium sowie von Salvarsan und Neosalvarsan gemessen. Die gewonnenen Ergebnisse sind auf den Tafeln VI—IX wiedergegeben.

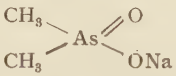
Während die 0,1 molare Lösung von Kaliumnitrit schon unmittelbar an der Grenze des sichtbaren Spektralbereiches starke Absorption zeigt, verhält sich eine gleich konzentrierte Kalium-

42) Thoms Handbuch der Pharmaz. Bd. 6, 2. Hälfte, 1. Teil (1928).

phosphitlösung völlig anders. Bis $\lambda = 314$ war keine merkliche Absorption festzustellen. Die Absorptionskurve zeigt von $\lambda = 314$ bis 280 nur einen äußerst geringen Wert; dann erfolgt aber ein verhältnismäßig starker Anstieg bis $\lambda = 254$ und nach einem geringen Abfall steigt dann die Kurve von $\lambda = 248$ neuerdings an. (Tafel VI, 1).

Die Absorptionskurve für Monokaliumarsenat und Monokaliumphosphat verlaufen nahezu parallel zueinander, zeigen aber einen ganz anderen Verlauf, als die Kurve des Arsenites und Phosphites. Nach einem allmählichen Anstieg von $\lambda = 314$ nach $\lambda = 254$ fallen beide Kurven bis $\lambda = 248$ stark ab, um dann wieder anzusteigen. Die Molekularextinktion des Phosphates ist durchweg geringer als die des Arsenates. (Tafel VI, 2 u. 3).

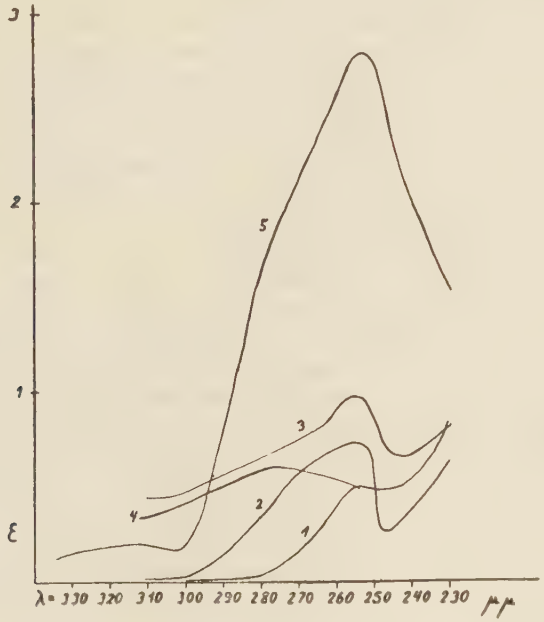
Die Kurve des Natriumkakodylates



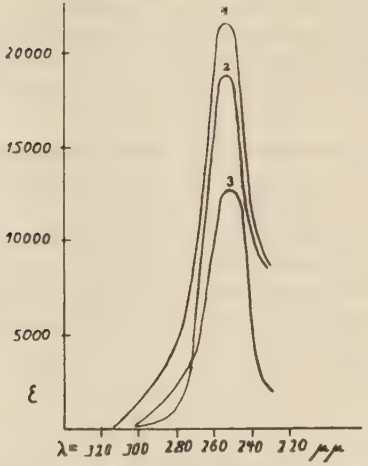
zeigt einen wenig charakteristischen flachen Verlauf, während die Kurve des Arrhénals, des methylarsinsauren Natriums

$CH_3 - As(=O) - ONa$ von $\lambda = 302$ an einem sehr hohen, bei $\lambda = 254$

Tafel VI.



Tafel VII.

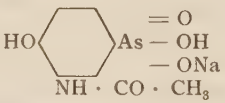


liegendem Maximum zustrebt, um dann wieder abzufallen. (Tafel VI, 4 u. 5).

Die Absorption des heptinchlorarsinsauren Kaliums $CH_3 \cdot (CH_2)_4CCl = CHAsOOK$ steigt zunächst von $\lambda = 313$ nur langsam bis zu $\lambda = 254$, von da aber sehr steil an. Der Extinktionskoeffizient übertrifft in dem jenseits von $\lambda = 248$ nach dem kürzeren Wellenbereich zu liegenden Gebiete die Extinktionskoeffizienten aller anderen bisher genannten Arsenverbindungen. Dies hängt zweifellos mit dem ungesättigten Charakter des organischen Restes zusammen. (Tafel IV, Kurve 7, Maßstab wie bei Kurve 6).

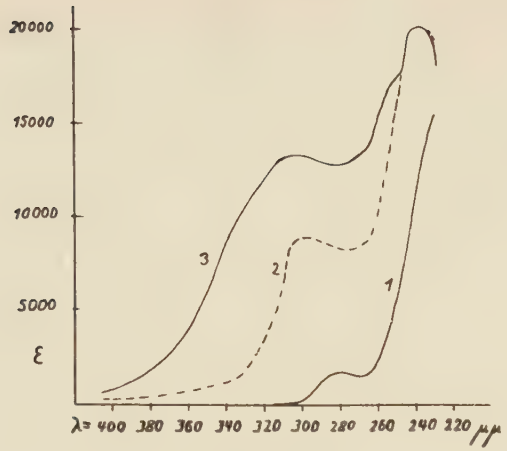
Die Extinktionskoeffizienten der aromatischen Arsenverbindungen übertreffen die der anorganischen und aliphatischen Arsenabkömmlinge ganz beträchtlich. Die Kurven für Arsanilsäure, arsanilsaures Natrium und Acetylarsanilsaures Natrium zeigen einen nur wenig voneinander abweichenden Verlauf, und das Maximum liegt bei allen 3 Verbindungen bei $\lambda = 254$. Die größte Extinktion zeigt arsanilsaures Natrium, also das Salz der p-Aminophenylarsinsäure; in der Mitte steht Arsacetin, das Natriumsalz der Acetyl-p-Aminophenylarsinsäure. Dies steht mit der Erfahrung im Einklang, daß durch Acetylieren die auxochrome Wirkung der Aminogruppe im allgemeinen vermindert wird. (Tafel VII, 1—3).

Spirocid-Natrium, das 3-acetylamino-4-oxyphenylarsinsaure Natrium

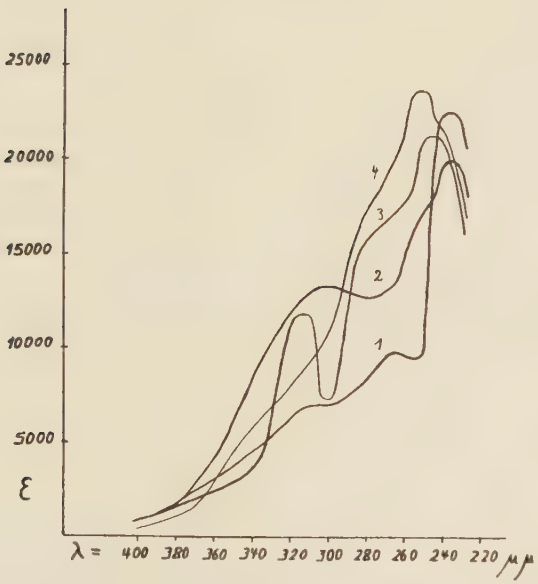


zeigt auffallender Weise eine gegenüber dem Atoxyl und Arsacetin

Tafel VIII.



Tafel IX.



weiter in das kurzwellige Gebiet verschobene Absorption, für die eine Begründung noch nicht gegeben werden kann. (Tafel VIII, 1).

Salvarsannatrium wurde bereits von J. Eisenbrand[43]) untersucht. Die erhaltene Absorptionskurve für eine Lösung, in der auf 1 Mol. Salvarsan-dichlorhydrat 4 Mol. NaOH zugesetzt worden

43) Arch. 269, 683—989 (1931).

waren, zeigte einen von der von J. Eisenbrand gewonnenen Kurve etwas abweichenden Verlauf. Bei $\lambda = 304$ wurde ein Maximum von $\varepsilon = 13400$ gefunden, dem zunächst ein hochliegendes Minimum bei $\lambda = 280$ von $\varepsilon = 12600$ und sodann das Maximum eines schmalen Absorptionsbandes bei $\lambda = 238-240$ mit $\varepsilon = 20000$ folgte. Bei Gegenwart eines Natriumhydroxydüberschusses von 4 Mol. NaOH für je 1 Mol. Salvarsannatrium liegen die beiden Maxima mehr nach dem Gebiet der längeren Wellen zu verschoben. Die Kurve zeigt ein schmales Absorptionsband mit einem Maximum von $\varepsilon = 12000$ bei $\lambda = 316$ dem ein ebenso scharf ausgebildetes Minimum von $\varepsilon = 7000$ bei $\lambda = 302$ folgt. Von hier steigt die Kurve, zwischen $\lambda = 280$ und 267 etwas verhaltend, steil auf $\varepsilon = 21400$ bei $\lambda = 248$ an und sinkt dann wieder ab. Die Lichtabsorption des Salvarsandichlorhydrates zeigt ein Maximum von $\varepsilon = 10000$ bei $\lambda = 265$, dann sinkt die Kurve bei $\lambda = 254$ auf $\varepsilon = 9500$ ab und steigt bei 240 auf $\varepsilon = 22680$, um von hier wieder abzufallen. Das erste, bei $\lambda = 302$ liegende Maximum des Salvarsannatriums ist mithin in dem Dichlorhydrat um etwa 30 Wellenlängen nach dem Gebiete kürzerer Wellen hin verschoben. Als Ursache hierfür dürfte die Salzbildung der Aminogruppen des Salvarsans anzusehen sein, durch welche die auxochrome Wirkung der beiden Aminogruppen abgeschwächt wird. (Tafel IX, 2, 3, 1).

Für Neosalvarsan wurde eine dem Salvarsannatrium ähnliche Absorption gefunden, doch liegt der erste Teil der Kurve (Tafel VIII, 2) weiter im Gebiete kürzerer Wellen, als der erste Teil der Salvarsannatriumkurve. Es ist dies wohl auf die Veränderung zurückzuführen, welche die eine Aminogruppe des Salvarsans durch Einführung der $-CH_2SO_2Na$-Gruppe im Neosalvarsan erlitten hat. Das erste Maximum des Neosalvarsans liegt mit $\varepsilon = 8800$ ebenfalls bei $\lambda = 302$, das diesem folgende Minimum mit $\varepsilon = 8200$ bei $\lambda = 280$, während das zweite Maximum mit dem des Salvarsannatriums zusammenfällt und mit $\varepsilon = 20000$ ebenfalls bei $\lambda = 238-240$ liegt.

Lösungen von Salvarsan-Natrium erleiden unter dem Einfluß von Luft Veränderungen und werden dadurch für den menschlichen Organismus giftiger. Die Art dieser Veränderungen ist noch nicht sicher bekannt, und die Giftigkeit von Salvarsanlösungen läßt sich nur durch physiologische Prüfungen ermitteln. Man nahm früher an, daß unter dem Einfluß von Luft Salvarsan zu Arsinoxyden oxydiert werde, und daß diesen die Ursache für die Giftigkeit von der Luft ausgesetzt gewesenen Salvarsanlösungen zukommt. Bisher konnten solche Arsinoxyde mit Bestimmtheit aber noch nicht nachgewiesen werden. Neuerdings neigt man mehr der Ansicht zu, daß in den „giftigen" Salvarsanlösungen der Zerteilungszustand der kolloiden Anteile ein anderer ist, als bei unveränderten Salvarsanlösungen. Schon Eisenbrand versuchte Auf-

schluß über die Art der sich unter dem Einfluß von Luft vollziehenden Veränderung der Salvarsanlösung aus dem Spektrum zu erhalten. Er stellte fest, daß das Spektrum von „giftigem" Salvarsan nur wenig von dem des ungiftigen Salvarsans verschieden ist. Bildung von Arsinoxyden sollte nach Eisenbrand im ganzen Salvarsan-Spektrum eine Abnahme der Lichtabsorption bewirken, „giftiges" Salvarsan müsste also eine schwächere Absorption als ungiftiges besitzen. Er fand aber in gewissen Spektralgebieten das Gegenteil, nämlich eine geringe Zunahme der Absorption. Eine eindeutige Erklärung hierfür konnte Eisenbrand nicht geben, da auch die gröbere Verteilung der Kolloide das Meßergebnis etwas beeinflußt haben konnte.

Da eine „neutrale" Salvarsan-Natrium-Lösung nach kurzer Lufteinwirkung eine deutliche Trübung zeigte, welche eine genaue Absorptionsmessung verhinderte, wurde eine Lösung untersucht, die auf 1 Mol. Salvarsan-Natrium einen Ueberschuß von 4 Mol. Natriumhydroxyd enthielt. Diese Lösung zeigte, nachdem sie 24 Stunden an der Luft gestanden hatte, noch keine Trübung. Ihr Spektrum gibt die Kurve 4 auf Tafel IX wieder. Sie zeigt, daß das erste, bei $\lambda = 313$ liegende Maximum des Salvarsan-Natriums (mit überschüssigem Natriumhydroxyd) fast vollkommen verschwunden ist, und daß das bei $\lambda = 248$ liegende Maximum von $\varepsilon = 21700$ des Salvarsan-Natriums (mit Natriumhydroxyd) nach $\lambda = 254$ rückte sowie auf $\varepsilon = 23800$ erhöht wurde. Der Luft ausgesetzte Lösungen von Salvarsan-Natrium zeigen auch dann eine Zunahme der Absorption, wenn sie noch keine erkennbare Trübung besitzen. (Tafel IX, 4).

Beschreibung der Versuche.

Die Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit der untersuchten Lösungen wurden für die konzentrierteren und gut leitenden Lösungen in einem V-förmigen Rohr mit 2 kreisscheibenförmigen Elektroden durchgeführt. Für die verdünnteren Lösungen wurde eine Tauchelektrode benutzt. Die Verdünnung der Lösungen wurde in der Weise durchgeführt, daß mit einer entsprechend geeichten Pipette von der 50 ccm betragenden Füllung jeweils 25 ccm abgezogen und durch 25 ccm Leitfähigkeitswasser ersetzt wurden. Das für die Lösungen verwandte Wasser wurde in der für die Herstellung von Leitfähigkeitswasser üblichen Weise bereitet. Die Lichtabsorptionsmessungen wurden auf lichtelektrischem Wege durchgeführt; als Lichtquelle fand eine Quecksilberquarzlampe Verwendung.

Versuche zur Luftbeständigkeit von Arsenitlösungen.

a) Schüttelversuche:

Bei Ausführung der Versuche zur Prüfung der Luftbeständigkeit bezw. Oxydationsgeschwindigkeit von Arsenitlösungen wurde

eine Paal'sche Hydrierflasche von 310 ccm Inhalt mittels Schlauches mit einer umgekehrten Bürette mit Niveaugefäß verbunden. Die Ente wurde mit je 50 ccm der zu prüfenden Lösung beschickt und mit einem in 1/10 Grade geteilten Thermometer versehen.

Der Inhalt der leeren Apparate wurde genau ausgemessen und betrug bis zum Teilstrich 0 der Bürette 374 ccm, bis zum Teilstrich 50 dementsprechend 324 ccm.

Die Ente wurde auf einer Maschine lebhaft geschüttelt (etwa 200 Schwingungen pro Minute) und die Luftmenge über der Flüssigkeit zu Beginn und am Ende jedes Versuches auf 0^0 und 760 mm reduziert. Es konnte jedoch in keinem Falle eine wesentliche Sauerstoffaufnahme festgestellt werden. Dieser Befund stimmte mit den analytischen Ergebnissen durchaus überein[43]).

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit von Arsenitlösungen gegen Luftoxydation bei 100^0 wurden je 10 ccm einer mit 0,1 n-Jodlösung eingestellten 0,1 n-Natriumarsenitlösung mit und ohne Zusatz von überschüssigem Alkali in einem 100 ccm fassenden Becherglas auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das hierbei verdampfende Wasser wurde zeitweilig ersetzt.

Folgende Lösungen wurden untersucht:

Lösung 1: 10 ccm 0,1 n-$NaAsO_2$ + 10 ccm Wasser
„ 2: 10 ccm 0,1 n-$NaAsO_2$ + 5 ccm 0,1 n-NaOH + 5 ccm Wasser
„ 3: 10 ccm 0,1 n-$NaAsO_2$ + 10 ccm 0,1 n-NaOH
„ 4: 10 ccm 0,1 n-$NaAsO_2$ + 10 ccm 1 n-NaOH.

Die Lösungen wurden 1 bezw. 5 Stunden erhitzt, hierauf abgekühlt, mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und nach Zusatz von 2 g Natriumbikarbonat mit 0,1 n-Jodlösung unter Verwendung einer Feinbürette titriert. Hierbei wurde festgestellt, daß:

nach 1 Stunde		nach 5 Stunden	
bei Lösung 1:	0,656 %	bei Lösung 1:	3 %
2:	3,2 %	2:	4,9 %
3:	5,9 %	3:	10,9 %
4:	10,0 %	4:	46,3 %

der ursprünglich vorhanden gewesenen Menge Natriumarsenit durch den Luftsauerstoff in Arsenat verwandelt worden war.

Die Versuche zeigen, daß auch Natriummetarsenitlösungen ohne einen Ueberschuß von Alkali einer allmählichen Oxydation durch den Luftsauerstoff unterliegen. Eine auf dem Wasserbade erwärmte Arsenitlösung fällt der Oxydation schneller anheim, als eine siedende Arsenitlösung. Bei ersterer kann der Luftsauerstoff leichter an die Flüssigkeitsoberfläche gelangen als bei letzterer, bei der der entweichende Wasserdampf die Luft von der Flüssigkeit fernhält.

---

43) S. Seite 23.

Ein 5—6 Minuten langes Kochen einer vorschriftsmäßig bereiteten Arsenitlösung dürfte somit bei Abwesenheit von freiem Alkali ohne jeden Einfluß auf den Titer der Lösung sein.

Liquor Kalii arsenicosi mit Chloroform als Konservierungsmittel.

2 g As_2O_3 und 2 g $KHCO_3$ wurden mit 4 g Wasser bis zum Eintritt völliger Lösung erhitzt. Hierauf wurde die Lösung mit etwa 100 ccm Wasser verdünnt, filtriert und Kolben und Filter gut nachgewaschen. Das so erhaltene Filtrat wurde mit 0,5 g Chloroform versetzt und mit Wasser auf ein Gesamtgewicht von 200 g gebracht. Die Mischung wurde dann bis zur Lösung des $CHCl_3$ geschüttelt und in einer fast ganz gefüllten Flasche gut verschlossen vor Licht geschützt aufbewahrt.

Nach 7 Wochen langem Stehen gab eine Probe der Lösung mit HNO_3 angesäuert und mit 5 %iger Silbernitratlösung versetzt eine starke Trübung von Chlorsilber.

Hieraus geht hervor, daß — wie zu erwarten war — das Chloroform bei Gegenwart von Kaliummetarsenit, welches ja schwach alkalisch reagiert, wenig haltbar ist. Selbst wenn man annimmt, daß die hierbei entstehenden Zersetzungsprodukte (ameisensaures Kalium und Chlorkalium) ohne schädigenden Einfluß auf den menschlichen Organismus sind, muß man den Chloroformzusatz als unzweckmäßig bezeichnen, da mit dem allmählichen Abnehmen des Chloroformgehaltes schließlich die Sterilität der Lösung nicht mehr mit Sicherheit gewährleistet wird.

Herstellung einiger Salze der metarsenigen Säure.

1. Ammoniummetarsenit.

Schüttelt man bei der Prüfung des Arsentrioxydes auf Schwefelarsen 1 g As_2O_3 mit 10 ccm 10 %igem Ammoniak, so fällt nach anfänglicher Lösung eine weiße Kristallmasse aus, die am Glase ziemlich fest haftet. Beim Verdünnen mit Wasser tritt besonders bei gelindem Erwärmen leicht völlige Lösung ein.

Da die Ausscheidung dieser Kristallmasse meist schon beginnt, ehe die völlige Lösung des Arsentrioxydes erfolgt ist, wurde die Substanz zur Reinigung durch Erwärmen und Verdünnung in Lösung gebracht, die Lösung filtriert und der Ammoniakgehalt des Filtrates durch Zusatz von 25 %igem Ammoniak auf 10 % gebracht.

Darstellung:

10 g As_2O_3 wurden in 75 ccm 5 %iger Ammoniakflüssigkeit unter gelindem Erwärmen gelöst und die Lösung sofort filtriert. Das Filtrat wurde dann mit 25 ccm 25 %iger Ammoniakflüssigkeit

versetzt und einige Stunden in verschlossenem Gefäße kühl aufbewahrt. Es erfolgte dann Abscheidung wasserheller glänzender Kristalle, die unter dem Mikroskop als 6-eckige Blättchen erschienen. Die Kristalle waren in Wasser leicht löslich und die Lösung reagierte gegen Lackmus stark alkalisch. Da die Kristalle an der Luft aufbewahrt NH_3 abgaben, wurden sie in einem mit trockenem Ammoniakgas gefüllten Exsikkator über gebranntem Kalk getrocknet. Nach einigen Stunden waren die Kristalle völlig trocken und konnten, ohne sich zu verändern, längere Zeit in dieser NH_3-Atmosphäre aufbewahrt werden.

Außerhalb der NH_3-Atmosphäre werden die Kristalle unter dauernder Abgabe von Ammoniak und Wasser schnell trübe und verwandeln sich unter Zerfall in As_2O_3.

Schon bei dem Abwägen des Salzes zur Analyse ist ein NH_3-Verlust nahezu unvermeidlich.

0,065 g	Sbst.:	10,7 ccm	0,1 n-Jodlösung,
0,0804 g	„	12,93 ccm	0,1 n-Jodlösung,
0,0850 g	„	9,6 ccm	0,1 n-Salzsäure,
0,0937 g	„	7,41 ccm	0,1 n-Salzsäure.

NH_4OAsO (125,00). Ber. As 60,00, NH_3 13,6.
Gef. As 61,65, NH_3 14,0,
As 61,1, NH_3 13,5.

Wird die wässrige Lösung des Ammoniumarsenites eingedampft oder der freiwilligen Verdunstung überlassen, so hinterbleibt As_2O_3, während sich NH_3 verflüchtigt. Es ist somit verständlich, daß Stavenhagen[16]) beim Eindampfen wässriger Lösungen von Arsentrioxyd und Ammoniak Ammoniummetarsenit nicht erhalten konnte.

Die starke Hydrolyse des Salzes geht auch aus der elektrischen Leitfähigkeit[44]) hervor.

Die glatte Bildung des Metarsenits spricht dafür, daß ein wesentlicher Teil der metarsenigen Säure in wässriger Lösung nicht hydratisiert ist, sondern tatsächlich als metarsenige Säure vorliegt. Das Gleichgewicht $HOAsO + H_2O \rightleftarrows H_3AsO_3$ ist also zumindest sehr weit nach links verschoben.

Die Bildung eines Salzes der Zusammensetzung $NH_4H_2AsO_3$ oder $(NH_4)_3AsO_3$ konnte nicht beobachtet werden. Seine Existenz ist nach den oben mitgeteilten Untersuchungen auch wohl praktisch ausgeschlossen.

Cyklohexylammoniummetarsenit.

Darstellung:

10 g As_2O_3 wurden in einem Kolben mit 10 g reinstem Hexahydroanilin (Kp. 134°) übergossen. Das Arsentrioxyd wird hierbei

---

44) S. Seite 11, 14 u. 15.

sehr leicht benetzt, ohne daß eine erkennbare Reaktion eintritt. Nach Zusatz von 1 ccm Wasser erfolgt sofort Erwärmung auf 40—50° und die zunächst dünne Anschlämmung erstarrt zu einer fast trockenen kristallinen Masse. Um völlige Umsetzung zu erreichen, wurden weitere 10 ccm Wasser zugesetzt und zum Sieden erhitzt, wobei nahezu völlige Lösung eintrat. Die recht zähflüssige Lösung war durch Filtrieren nicht völlig zu klären.

Im Verlauf von mehreren Tagen schied sich eine äußerst harte Kruste von ziemlich großen wasserhellen Kristallen ab.

Stellt man eine, in der eben angegebenen Weise bereitete Lösung in einen mit gebranntem Kalk beschickten Exsikkator, so findet unter Abgabe von Wasser schon bis zum nächsten Tag eine sehr reichliche Abscheidung des Salzes statt. Nach dem Abgießen der Mutterlauge und Zerbrechen des Kolbens wurden die Kristalle mit nicht faserndem Fließpapier abgetupft und im Exsikkator über Kalk getrocknet.

0,1126 g Sbst.: 5,38 ccm 0,1 n-Salzsäure,
10,74 ccm 0,1 n-Jodlösung.

$C_6H_{11}NH_2HOAsO$ (207,080). Ber. $C_6H_{11}NH_2$ 47,81, As 36,20.
Gef. $C_6H_{11}NH_2$ 47,4, As 35,75.

An der Luft gibt das Salz allmählich Wasser und Hexahydroanilin ab, und schließlich hinterbleibt Arsentrioxyd.

Cyklohexylammoniummetarsenit-metarsenige Säure.

20 g Arsentrioxyd wurden mit 10 g Hexahydroanilin übergossen und die Mischung nach Zusatz von 10 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, wobei nahezu völlige Lösung eintrat. Um die sehr dickflüssige Lösung leichter filtrieren zu können, wurden noch 5 ccm Wasser zugegeben. Aus der filtrierten Lösung schied sich bei ruhigem Stehen eine weiße kristalline Substanz z. Teil in kleinen Drusen, z. Teil als Pulver ab und verbuck zu einer festen harten Masse.

Bei lebhaftem Rühren trat aus der überstehenden Mutterlauge eine erneute Abscheidung ein, die schließlich die ganze Flüssigkeit durchsetzte.

Das Salz wurde auf einer Nutsche scharf abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und im Exsikkator über Kalk getrocknet.

0,1641 g Sbst.: 5,27 ccm 0,1 n-Salzsäure,
20,7 ccm 0,1 n-Jodlösung.

$C_6H_{11}NH_2HOAsO \cdot HOAsO$ (315,048). Ber. $C_6H_{11}NH_2$ 31,46, As 47,6.
Gef. $C_6H_{11}NH_2$ 31,86, As 47,3.

Auch die Molekülverbindung von Cyklohexylammoniummetarsenit mit metarseniger Säure verliert an der Luft nach und nach Wasser und Cyklohexylamin und es hinterbleibt schließlich Arsentrioxyd. Bei längerer Aufbewahrung erweist sich das saure Salz als haltbarer als das neutrale Salz. Ein 2 Jahre lang in einem mit Korkstopfen versehenen Präparatenglas aufbewahrtes Präparat der ersteren Verbindung zeigte allerdings nur einen Gehalt an $C_6H_{11}NH_2$ von 22,9 % statt 31,5 % und an As von 55,0 % statt 47,6 %. Beide Salze sind in Wasser sehr leicht löslich, das Neutralsalz noch etwas leichter als die Molekülverbindung. Siedende Lösungen können über 70 % der Salze enthalten. Die wässrige Lösung beider Salze reagiert alkalisch gegen Lackmus. Die Analysen beider Salze wurden folgendermaßen durchgeführt:

Etwa 0,1 g des völlig trockenen Salzes wurden in einem Mikrokjeldahlapparat mit 10 ccm Wasser übergossen und nach der Zusammenstellung des Apparates und Anschluß der Volhard-Fresenius'schen Vorlage mit 0,5 ccm 50 %iger Kalilauge versetzt. Durch $^1/_2$ stündiges Kochen wurde das Hexahydroanilin quantitativ in die Vorlage übergetrieben. Die Vorlage enthielt 10 ccm 0,1 n-Salzsäure. Nach Beendigung der Destillation wurde unter Verwendung von Methylrot als Indikator die überschüssige Salzsäure zurücktitriert und aus der gebundenen Salzsäure die übergegangene Cyklohexylaminmenge berechnet. Der Kaliumarsenit enthaltende Inhalt des Destillierkolbens wurde mit Salzsäure angesäuert und nach Zusatz von 1 g Kaliumbikarbonat mit 0,1 n-Jodlösung titriert.

$$KOAsO + H_2O + J_2 + 3\,KHCO_3 \Rightarrow K_2HAsO_4 + 2\,KJ + 3\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Vorbereitung des Hexahydroanilins für die Umsetzungen mit Arsentrioxyd.

Das von der J. G. Farbenindustrie gelieferte als „Hexahydroanilin" bezeichnete Präparat, zeigte nicht den in der Literatur angegebenen Siedepunkt von 134°, sondern ging zum größten Teil konstant bei 96° über (b = 747 mm). Da das Präparat infolgedessen zunächst für eine andere Substanz gehalten werden mußte, wurde ein Teil zur genaueren Untersuchung mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet. Hierbei wurde ungemein viel KOH verbraucht und schließlich zwei dem Volumen nach ungefähr gleiche Schichten erhalten, deren untere aus konzentrierter Kalilauge bestand.

Beide Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt und die leichtere Flüssigkeit nochmals mit festem KOH entwässert. Schließlich wurde das Amin der Destillation unterworfen, wobei der weitaus größte Teil zwischen 132 und 137° überging. Bei der zweiten Destillation ging nahezu die gesamte Flüssigkeit bei 133—134° über.

Von diesem Destillat wurden 3 ccm = 2,6106 g mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt und somit unter Zugrundelegung des Molekulargewichtes 99,108 für Hexahydroanilin eine annähernd 0,1 n-Lösung der Base erhalten. 10 ccm dieser Lösung sollten zur Sättigung 10,54 ccm 0,1 n-Salzsäure verbrauchen. Tatsächlich wurden zur Sättigung unter Verwendung von Methylorange als Indikator 10,55 ccm 0,1 n-Salzsäure verbraucht.

In einer Veröffentlichung von G. S. Hiers und Roger Adams[45]) ist bereits kurz über ein azeotropisches Gemisch von Hexahydroanilin mit Wasser berichtet. Sie geben an, daß dem Gemisch das Wasser nur mit metallischem Natrium gut entzogen werden kann. Das Wasser läßt sich jedoch auch mit NaOH, KOH oder K_2CO_3 leicht entziehen. Die von den beiden Forschern gefundene Zusammensetzung wurde nicht gefunden.

Die Zusammensetzung des Gemisches entspricht nicht einem einfachen stöchimetrischen Verhältnis, kommt jedoch der Formel $C_6H_{11}NH_2 + 6\,H_2O$ ziemlich nahe. Eine in diesem Verhältnis aus dem reinen Präparat bereitete Mischung ging bei der Destillation von Anfang an bei 96° über. Erst gegen Ende der Destillation stieg die Temperatur an.

Von dem bei 96° übergegangenen Destillat verbrauchten 0,5672 g zur Sättigung 25,8 ccm 0,1 n-HCl, was einem Gehalte von 44,54 % $C_6H_{11}NH_2$ entspricht. Ein Hexahydrat der Zusammensetzung $C_6H_{11}NH_2 + 6\,H_2O$ müßte 47,83 % Hexahydroanilin enthalten. Die 47,83 %ige Mischung liefert also bemerkenswerter Weise soweit als überhaupt möglich ein Destillat mit 44,54 % Hexahydroanilin.

Andererseits wurde eine Mischung von 25,2 g Hexahydroanilin mit 34,8 g Wasser, (d. h. $C_6H_{11}NH_2 + 12\,H_2O$) destilliert. Hierbei gingen etwa 35 g konstant bei 96° über. Aufgefangen wurden Fraktionen von je 10 g. Während der 4. Fraktion stieg der Siedepunkt fast unvermittelt auf 99,5° (Kp. H_2O bei b = 747 mm = 99,5°). Gleichzeitig zeigte sich in der Kondensationszone des Kühlers die in solchen Fällen auftretende Schlierenbildung. Von den ersten 30 g Destillat verbrauchte eine Probe von 0,5348 g zur Sättigung 24,05 ccm 0,1 n-HCl, was einem Gehalte von 44,57 % Hexahydroanilin entspricht. Man erhält demnach aus einer beliebigen Mischung von Hexahydroanilin mit Wasser zuerst stets die azeotropische Mischung von dem angegebenen Gehalt von rund 44,5 % Hexahydroanilin, während die über jenes Mischungsverhältnis hinaus in größerer Menge vorhandene Komponente (reines Wasser oder reines Hexahydroanilin) als 2. Fraktion übergeht.

---

45) B. 59, 162—170 (1926).

Das Mischungsverhältnis beider Komponenten wird natürlich im azeotropischen Gemisch vom äußeren Luftdruck abhängen.

Thalliumsalze der arsenigen Säure.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Thalliumsalze der arsenigen Säure dienten titrimetrisch eingestellte wässrige Lösungen von reiner arseniger Säure und eine Lösung von Thalliumhydroxyd, welch' letzteres durch Hydrolyse einer alkoholischen Lösung von Thalliumäthylat oder durch Zersetzung des reinen Thalliumäthylates mit Wasser bereitet worden war.

Das für diese Thalliumhydroxydlösung erforderliche Thalliumäthylat wurde den Vorschriften von W. A. Kahlbaum[33]) und W. Freudenberg und G. Uthemann[34]) entsprechend folgendermaßen hergestellt:

Eine 3-fach tubulierte Glaskugel von etwa 1 Liter Inhalt wurde mit 20 ccm absolutem Alkohol beschickt und in den mittleren Tubus eine durch einen längs durchgesteckten Glasstab gehaltene Hülse aus Kupferdrahtnetz eingebracht.

Die Hülse enthielt 10—15 g Thalliumspäne, die durch Ab drehen eines bleistiftstarken Thalliumstabes mittels eines Bleistiftspitzers hergestellt worden waren. Der die Drahtnetzhülse tragende Glasstab steckte in einem Gummistopfen, der den mittleren Tubus verschloß. Die beiden anderen Tuben waren durch Gummistopfen, die mit Glashähnen versehen waren, verschlossen. Die Kugel wurde nunmehr evakuiert und sodann mit Sauerstoff gefüllt. Der Sauerstoff passierte zuerst eine Waschflasche mit Kalilauge zur Absorption von etwa vorhandenen Kohlendioxydspuren, dann eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure zur Trocknung. Während nun die Kugel auf einem Wasserbade auf etwa 35—40° erwärmt wurde, erfolgte die Bildung des Thalliumäthylates, das als schwere Flüssigkeit aus der Drahtnetzhülse abtropfte. Nachdem auf diese Weise unter dauernder langsamer Zufuhr von trockenem reinem Sauerstoff alles Thallium umgesetzt worden war, wurde die Kugel entleert und mit absolutem Alkohol nachgespült. Es hatte sich folgende Reaktion abgespielt:

$$4\,Tl + O_2 + 4\,C_2H_5OH \rightarrow 4\,TlOC_2H_5 + 2\,H_2O$$

$$4\,TlOC_2H_5 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,TlOH + 2\,C_2H_5OH + 2\,TlOC_2H_5$$

Thalliumäthylat ist in Alkohol etwas löslich und durch Schütteln des Thalliumäthylates mit Alkohol enthält man eine Lösung, die in Bezug auf Thallium etwa 0,2 normal ist. Zur Gehaltsbestimmung der alkoholischen Lösung wurden 5 ccm derselben mit 50 ccm Wasser versetzt — wobei das Thalliumäthylat alsbald in Thallium-

33) Z. f. anorg. Chem. **29**, 221, (1902).
34) B. **52**, 1509 (1919).

hydroxyd und Alkohol gespalten wurde — und mit 0,1 n-Schwefelsäure unter Verwendung von Methylorange als Indikator titriert.

Für die ersten Versuche wurde die Thalliumhydroxydlösung stets durch Vermischung jener gesättigten alkoholischen Thalliumäthylatlösung mit Wasser bereitet. Später wurde zur Ersparung von Alkohol das flüssige Thalliumäthylat unmittelbar mit Wasser zersetzt und die so erhaltene Thalliumhydroxydlösung auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in gleicher Weise mit 0,1 n-Schwefelsäure eingestellt. Zur Erzielung einheitlicher Ergebnisse wurde die Thalliumhydroxydlösung für jede Fällung eines Thalliumsalzes stets frisch aus Thalliumäthylat hergestellt und unmittelbar vor dem Gebrauch eingestellt. Die Lösung der arsenigen Säure wurde durch Kochen von reinem Arsentrioxyd mit Wasser bereitet und durch Titration mit Jodlösung unter Zusatz von Natriumbikarbonat auf ihren Gehalt geprüft.

Darstellung von Thalliumorthoarsenit.

Durch Zersetzung von Thalliumäthylat mit Wasser war eine Thalliumhydroxydlösung erhalten worden, die in 4,43 ccm $^1/_{1000}$ Mol. Thalliumhydroxyd enthielt. Andererseits war durch Kochen von reinem Arsentrioxyd mit Wasser eine Lösung erhalten worden, die in 9,26 ccm $^1/_{1000}$ Mol. HOAsO enthielt. Zur Darstellung von $^1/_{200}$ Mol. Thalliumorthoarsenit sind von diesen Lösungen stöchiometrisch erforderlich:

$$5 \times 9{,}26 \text{ ccm HOAsO-Lösung} = 46{,}3 \text{ ccm und}$$
$$3 \times 5 \times 5{,}43 \text{ ccm TlOH-Lösung} = 66{,}45 \text{ ccm.}$$

Um der Bildung eines etwa möglichen sauren Salzes entgegenzuwirken, wurde zur Bereitung von Thalliumorthoarsenit stets ein Ueberschuß von Thalliumhydroxydlösung mit etwa 200 ccm Wasser verdünnt und unter Umschwenken 45 ccm der HOAsO-Lösung allmählich zugegeben. Der alsbald ausfallende intensiv orangegelbe Niederschlag wurde nach Absetzen mit Wasser mehrmals dekantiert, auf einer Glasfilternutsche gesammelt und mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wurde dann in einem Exsikkator über Chlorkalzium bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. In dem so erhaltenen Salz wurde der Thallium- und Arsengehalt ermittelt. Bei der Bestimmung des Thalliums als Chromat[46]) ergab sich ein Gehalt von 82,75 % Thallium, während eine Verbindung der Zusammensetzung Tl_3AsO_3 83,29 % Thallium enthalten sollte; wurde das Thallium als Jodid[47]) bestimmt, so ergab sich ein Gehalt von 82,44 % Thallium. In dem Filtrat wurde der Arsengehalt folgendermaßen bestimmt. Das chromathaltige

46) Z. f. analyt. Chem. 68, 43, (1926).
47) Z. f. analyt. Chem. 68, 40, (1926).

Filtrat wurde mit 5 ccm Isopropylalkohol und 5 ccm konzentrierter Salzsäure zur Reduktion des $K_2Cr_2O_7$ einige Minuten gekocht, bis kein Geruch nach Aceton mehr wahrnehmbar war. Hierauf wurde noch so viel konzentrierte Salzsäure zugesetzt, daß die Flüssigkeit noch etwa 15% freie Salzsäure enthielt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nachdem sich das Schwefelarsen gut abgesetzt hatte, wurde es auf einem kleinen glatten Filter gesammelt und sorgfältig ausgewaschen. Hierauf wurde es in noch feuchtem Zustande in ein kleines Becherglas gespritzt und die noch auf dem Filter haftenden Schwefelarsenspuren mit erwärmter verdünnter Ammoniakflüssigkeit in Lösung gebracht, wobei das Filtrat zu dem Schwefelarsen im Becherglase lief. Durch weiteren Zusatz von Ammoniakflüssigkeit wurde nun das gesamte Schwefelarsen in Lösung gebracht und 10 ccm 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung zugesetzt. Diese Lösung wurde auf dem Wasserbade völlig eingedampft und der trockene Rückstand mit Wasser in einen Jodzahlkolben gespült. Es wurde etwas mehr als das der Lösung gleiche Volumen 25%ige Salzsäure zugesetzt, sodaß die Lösung in Bezug auf Salzsäure etwa 4 n war, und 2 g Jodkalium zugegeben. Nach 15 Minuten wurde das ausgeschiedene Jod ohne Stärkelösung als Indikator titriert.

War das Thallium dagegen als TlJ bestimmt worden, so fiel bei sonst gleichem Verfahren lediglich die Behandlung mit Isopropylalkohol weg.

0,2025 g	Sbst.: 0,2152 g	Tl_2CrO_4,	5,56 ccm 0,1 n-Natr. thiosulf.
0,2065 g	„		5,63 ccm 0,1 n- „ „
0,2125 g	„ 0,2839 g	TlJ	

Tl_3AsO_3 (736,13). Ber. Tl 83,30, As 10,2.
Gef. Tl 82,75, As 10,3,
Tl 82,45, As 10,2.

Beim Versuch, die Verbindung aus heißem Wasser umzukristallisieren, wurde beobachtet, daß das Thalliumorthoarsenit bei Anwendung einer zur völligen Lösung nicht ausreichenden Menge Wassers heller wurde und bei mehrmaligem Behandeln mit kochendem Wasser schließlich eine rein weiße Substanz hinterließ. Zur Aufklärung dieser Erscheinung wurden 5 g Thalliumorthoarsenit mit 100 ccm Wasser 5—10 Minuten gekocht und nach dem Absetzen die überstehende Flüssigkeit von dem zunächst noch gelben Rückstand durch ein glattes Filter abgegossen. Die auf das Filter gelangten Anteile wurden in die Kochflasche zurückgebracht, der gesamte Rückstand erneut mit 100 ccm Wasser 5—10 Minuten gekocht und in gleicher Weise weiter behandelt. Erst nach dem 6. Auskochen war nahezu die gesamte Substanz in Lösung gebracht worden. Nach dem 3. Auskochen war der Rückstand kaum noch farbig und vom 4. Auskochen ab rein weiß. Aus den ersten

beiden abgegossenen Anteilen schieden sich ziemlich große, gut ausgebildete Kristalle aus, deren Thalliumgehalt als TlJ bestimmt zu 82,22% gefunden wurde. Aus dem 4. und 5. Anteil schieden sich prächtige Büschel von außerordentlich feinen, völlig farblosen Kristallen ab. Die Analyse dieser an Licht, Luft und Wärme unveränderlichen Verbindung ergab folgende Werte:

0,1278 g Sbst.: 0,1688 g TlJ, 3,403 ccm 0,1 n-Natr. thiosulf.
Tl_3AsO_4 (752,13). Ber. Tl 81,51, As 9,96.
Gef. Tl 81,5, As 9,98.

Die Analyse stimmt also auf Thalliumarsenat Tl_3AsO_4. Die Verbindung wurde auch aus TlOH-Lösung und Arsensäure erhalten. Beim Behandeln mit Silbernitrat bildete das Thalliumarsenat rotbraunes Silberarsenat. Die Bildungsweise des Thalliumarsenates ist nur so zu verstehen, daß das Thalliumorthoarsenit sehr leicht durch Luftsauerstoff oxydiert wird. Dieser Vorgang vollzieht sich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich, denn es konnte beobachtet werden, daß frisch gefälltes Thalliumorthoarsenit, welches zur Kornvergröberung einige Stunden stehengelassen wurde, eine geringe Menge dieser farblosen Kristallnadeln enthielt. Nach den bisherigen Beobachtungen scheint sich auch trocknes Thalliumorthoarsenit an der Luft nach längerer Zeit allmählich zu verändern, denn die frisch bereitete Verbindung ist deutlich satter farbig als ein mehrere Wochen nicht luftdicht aufbewahrtes Präparat. Ob es sich auch hier um eine Arsenatbildung handelt, konnte indessen noch nicht analytisch belegt werden. Auch am Licht erleidet das gefällte Orthoarsenit in gut verschlossenen Gefäßen eine allmähliche Veränderung in der Färbung (Graufärbung), die noch der Aufklärung bedarf.

Thalliummetarsenit.

Zur Darstellung von Thalliummetarsenit wurden 46,3 (= 5 × 9,22) ccm der oben angegebenen Lösung von arseniger Säure = $^1/_{200}$ Mol. $HAsO_2$ mit 20 (statt 5 × 4,43 = 22,35) ccm der Thallium-I-hydroxyd-Lösung d. h. etwas weniger als $^1/_{200}$ Mol. TlOH versetzt. Es fiel ein schwerer, weißer Niederschlag aus, der 4mal mit Wasser dekantiert, auf eine Glasfilternutsche gebracht und mit Wasser nachgewaschen wurde. Zu häufiges Auswaschen ist nicht zu empfehlen, da das Salz durch Wasser hydrolysiert wird.

0,1949 g Sbst.: 0,1619 g Tl_2CrO_4, 12,72 ccm 0,1 n-Natr. thiosulf.
0,2032 g „ 0,1684 g Tl_2CrO_4, 13,30 ccm 0,1 n- „ „
0,1134 g „ 0,1180 g TlJ, 7,46 ccm 0,1 n- „ „
TlOAsO (311,35). Ber. Tl 65,6, As 24,1.
Gef. Tl 64,7, As 24,5,
Tl 64,6, As 24,5,
Tl 64,2, As 24,7.
TlH_2AsO_3 (329,37). Ber. Tl 62,1, As 22,8.

Die wässrige Anschüttelung des Salzes reagiert gegen Lackmus alkalisch.

Die Analyse spricht auch bei dieser Verbindung dafür, daß infolge von Hydrolyse in wässriger Lösung, etwa nach der Gleichung

$$TlOAsO + H_2O \rightleftharpoons TlOH + HOAsO$$

Thalliumhydroxyd ausgewaschen wird, doch schließt das Analysenergebnis das Hydrat TlH_2AsO_3 aus.

Herstellung von Silberarsenit und Triäthylarsenit.

Das zur Umsetzung mit Aethyljodid bestimmte Silberarsenit wurde folgendermaßen hergestellt:

Zu 384,5 ccm HOAsO-Lösung (F = 1,3) = $^1/_{20}$ Mol. wurde zunächst eine Lösung von 6,05 NaOH = $^3/_{20}$ Mol. in Wasser und dann unter lebhaftem Rühren die Lösung von 25,5 g $AgNO_3$ = $^3/_{20}$ Mol. in 100 cm Wasser gegeben. Der Niederschlag wurde auf einer Glasfilternutsche abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Das so erhaltene Silberarsenit wurde über CaO im Exsikkator unter Lichtabschluß bei 20° C getrocknet.

22,3 g des so dargestellten Silberarsenits wurden mit etwa 50 g Aethyljodid in einem Bombenrohr etwa 60 Stunden auf 100° erhitzt und geschüttelt.

Die erhaltene graue Masse wurde mit Aethyljodid ausgezogen und destilliert. Nachdem das überschüssige Aethyljodid übergegangen war, konnten etwa 3,7 g einer bei 160—170° siedenden Fraktion erhalten werden, die bei nochmaliger Destillation fast vollkommen bei 161—163° überging (b = 745 mm)[48]).

Die wasserhelle Flüssigkeit von fauligem Knoblauchgeruch besaß die Dichte $\overset{20}{4}$ von 1,2239. Die Bestimmung wurde mittels Wägepipette durchgeführt.

An der Luft und bei Zusatz geringster Mengen Wasser scheidet sich alsbald As_2O_3 aus der Flüssigkeit ab, da der Ester ungemein leicht verseift wird.

$$3\,(C_2H_5O)_3As + 3\,H_2O \rightleftharpoons As_2O_3 + 6\,C_2H_5OH.$$

In dem bei der Destillation im Kolben verbliebenen Rückstand konnte lediglich As_2O_3 neben ganz geringen Mengen As_2O_5 nachgewiesen werden.

Zur Arsenbestimmung wurde der Ester mit $KHCO_3$ und Wasser versetzt, gelinde erwärmt und nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure mit n/100 Jodlösung titriert.

0,0586 g Sbst.: 55,3 ccm 0,01 n-Jodlösung.

$As(OC_2H_5)_3$ (210,077). Ber. As 35,7.
Gef. As 35,4.

48) Nach Beilstein, H. d. o. Ch. (4. Aufl.) Bd. I, 334 (1918) beträgt der Siedepunkt des Triäthylarsenits 165—166° (760 mm).

In absolutem Alkohol löst sich der Ester ohne erkennbare Veränderung.

Arsentrioxyd-Ammoniumchlorid.

Bei der Prüfung der „arsenigen Säure" auf Schwefelarsen nach der Vorschrift des D. A. B. VI wird 1 g in 10 ccm Ammoniakflüssigkeit + 10 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und die Lösung mit 25%iger Salzsäure übersättigt.

Hierbei soll keine Abscheidung von Schwefelarsen erfolgen. Läßt man bei der Ausführung dieser Bestimmung die saure Lösung einige Stunden stehen, so scheiden sich reichliche Mengen einer kristallisierten Verbindung aus. Da es infolge ihres von As_2O_3 verschiedenen Aussehens zweifelhaft war, ob es sich dabei um Arsentrioxyd handelte, wurde die Substanz genauer untersucht.

Zur Befreiung von etwa anhaftendem Ammoniumchlorid wurde die Verbindung mit Wasser fein verrieben und sorgfältig ausgewaschen. Hierbei wurde beobachtet, daß selbst bei 8—10-maligem Auswaschen das Filtrat nicht ganz Cl'-frei zu erhalten war.

Eine Probe der nunmehr getrockneten Substanz entwickelte mit NaOH erwärmt reichlich NH_3, eine andere Probe gab in siedendem Wasser eine starke Chlorionenreaktion. Für die quantitative Analyse wurde die Verbindung in der eben beschriebenen Weise dargestellt, nur ein- bis zweimal mit wenig Wasser ausgewaschen und bei niederer Temperatur getrocknet.

0,1332 g Sbst: 5,13 ccm 0,1 n-Salzsäure,
20,45 ccm 0,1 n-Jodlösung.
0,2004 g „ 0,1097 g AgCl
6,57 NH_3, 13,55 Cl, 57,3 As.

Atomverhältnis : 1,001 : 1,000 : 1,995
für $NH_4Cl \cdot As_2O_3$: 1,000 : 1,000 : 2,000.

Die gefundenen Mengen Arsen, Ammoniak und Chlor stehen also im Verhältnis 2 As : 1 NH_3 : 1 Cl zueinander. Die beim Nachweis von Schwefelarsen in Acidum arsenicosum sich auf Zusatz von HCl abscheidende Verbindung ist also die schon von Rüdorff[35]) und F. A. H. Schreinemakers und W. C. de Baat[36]) beschriebene Molekülverbindung $As_2O_3 \cdot NH_4Cl$.

Die Verbindung wird durch Wasser in ihre Komponenten zerlegt.

Silberarsenat.

Der von K. Brand und E. Rosenkranz[20]) in der Pharmazeutischen Zentralhalle vorgeschlagene Arsenatnachweis in der Fowler'schen Lösung unter Verwendung von Essigsäure anstelle von Salpetersäure führte bei positivem Ausfall der Prüfung zu einem Silberarsenat, das sich in Farbe und Aussehen etwas von dem bei anderen Reaktionen auftretenden Silberarsenat unterschied. Es wurde deshalb festgestellt, ob dieser Unterschied lediglich auf eine

andere Korngröße des Niederschlages zurückzuführen ist, oder ob das ausgefallene Silberorthoarsenat eine anomale Zusammensetzung hatte. Zur Darstellung größerer Mengen jenes Niederschlages unter den Bedingungen des qualitativen Arsenatnachweises mit 30%iger Essigsäure diente eine nach der Vorschrift zur Herstellung von Liquor Kalii arsenicosi bereitete Kaliumarsenatlösung.

50 ccm dieser Arsenatlösung wurden mit 30 ccm 5%iger Silbernitratlösung versetzt und 25 ccm 30%iger Essigsäure in 3 Gaben zugegeben. Hierbei fällt ein rotbrauner Niederschlag, etwa von der Farbe des roten Phosphors, aus. Der Niederschlag wurde auf einem Glassinterfilter abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen, bis keine Silberionen mehr nachweisbar waren. (Bei dem üblichen Nachweis der Arsensäure in neutraler Lösung — Schichtprobe — erscheint der Niederschlag rein braun). Da an sich die Möglichkeit bestehen könnte, daß in stark essigsaurer Lösung vielleicht ein weniger basisches Silberarsenat: Ag_2HAsO_4 oder AgH_2AsO_4 entstanden wäre, wurde zur Vermeidung einer sekundären Wasserabspaltung der Niederschlag lediglich vor Licht und Staub geschützt an der Luft getrocknet. Ein in gleicher Weise hergestelltes Präparat wurde zum Vergleich über Schwefelsäure im Exsikkator scharf getrocknet. Das luftgetrocknete Präparat ergab folgende Werte:

0,2360 g Sbst.: 0,2179 g AgCl, 10,4 ccm 0,1 n-Natr. thiosulf.
Ag_3AsO_4 (462,60). Ber. As 69,96, AsO_4 30,04.
Gef. As 69,49, AsO_4 30,62.

Das über Schwefelsäure getrocknete Präparat ergab:

0,2329 g Sbst.: 0,2163 g AgCl, 0,0753 g $Mg_2As_2O_7$.
Ag_3AsO_4 (462,60). Ber. Ag 69,96, AsO_4 30,04.
Gef. As 69,90, AsO_4 28,93.

Der zu niedrige Arsenatwert ist vielleicht auf eine teilweise Reduktion während der Arsenbestimmung als Pyroarsenat zurückzuführen. Zum Vergleich wurde die Fällung des Silberarsenates auch aus einer Kaliumarsenatlösung vorgenommen, die bei gleicher Konzentration ohne Spiritus und Lavendelspiritus bereitet worden waren.

Die Präparate wurden in lufttrockenem Zustande analysiert. Außer einem kaltgefällten Präparat wurde auch ein Präparat untersucht, welches durch Fällung bei Siedetemperatur gewonnen worden war. Der aus den alkoholfreien Lösungen gefällte Niederschlag unterschied sich in der Farbe etwas von dem aus dem Arsenat-Liquor erhaltenen. Das lufttrockene kaltgefällte Präparat ergab:

0,2121 g Sbst.: 0,1967 g AgCl, 0,0709 g $Mg_2As_2O_7$.
Ag_3AsO_4 (462,60). Ber. As 69,96, AsO_4 30,04.
Gef. Ag 69,76, AsO_4 29,91.

Das luftgetrocknete heiß gefällte Präparat ergab:

0,2310 g Sbst.: 0,2135 g AgCl, 0,0758 g $Mg_2As_2O_7$.
Ag_3AsO_4 (462,60). Ber. As 69,96, AsO_4 30,04.
Gef. As 69,56, AsO_4 29,37.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß aus der salpetersauren Lösung einer Probe des Niederschlages das Silber mit Salzsäure gefällt und als AgCl gewogen wurde, während das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und das abfiltrierte und ausgewaschene Schwefelarsen mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd eingedampft wurde. Der Rückstand von Ammoniumarsenat wurde mit wenig Wasser aufgenommen, mit Salzsäure angesäuert und in bekannter Weise[49]) mit Magnesiamixtur als Magnesium-Ammoniumarsenat gefällt und nach dem Glühen als Magnesiumpyroarsenat gewogen. Aus den Analysen geht hervor, daß der bei der erwähnten Arsenatreaktion entstehende Niederschlag aus nahezu reinem Orthoarsenat besteht. Die Unterschiede in der Farbe des Niederschlages dürften somit auf Unterschiede in der Korngröße zurückzuführen sein.

49) Treadwell L. d. anal. Ch. (11. Aufl.) Bd. II, 168 (1927).

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. K. Brand im pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. K. Brand sage ich für die reichen Lehren und Anregungen, die ich von ihm empfangen durfte, sowie die jederzeit gern gewährte Unterstützung meiner Arbeiten ergebensten Dank.

Lebenslauf.

Am 1. Januar 1903 wurde ich, Karl Erwin Rosenkranz, als Sohn des im Jahre 1910 verstorbenen Mittelschullehrers Otto Rosenkranz geboren. Ich bin evangelischer Konfession und deutscher Staatsangehörigkeit.

Von Ostern 1909 bis Ostern 1913 besuchte ich die städtische Mittelschule und von Ostern 1913 bis Februar 1922 das städtische Reform-Realgymnasium in Wiesbaden. Hier bestand ich am 21. Februar 1922 die Reifeprüfung.

Am 1. April 1922 trat ich als Praktikant in die Mück'sche Wilhelmsapotheke in Wiesbaden ein und bestand am 20. März 1924 die pharmazeutische Vorprüfung in Wiesbaden. Vom 1. April 1924 bis 30. September 1924 war ich in der Simon'schen Amtsapotheke in Eltville und vom 1. Oktober 1924 bis 31. März 1925 in der Fortmann'schen Taunusapotheke in Köln-Deutz als Assistent beschäftigt.

Vom Sommerhalbjahr 1925 bis zum Winterhalbjahr 1926/27 einschließlich studierte ich an der Universität Marburg Pharmazie. Am 20. April 1927 bestand ich die pharmazeutische Staatsprüfung und setzte anschließend das Chemiestudium fort. Die Approbation als Apotheker wurde mir zum 1. Januar 1930 erteilt. Seit dem 1. November 1928 bin ich Assistent am pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Meine akademischen Lehrer waren:

Brand, Claussen, Gadamer †, Gessner, Gürber, Nordhausen, Schaefer, Siebert †, Thiel.

Ihnen allen bin ich zu großem Danke verpflichtet.